COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME DEUX-CENT-QUATRIÈME.

JANVIER - JUIN 1937.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1937

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1° JANVIER 1937

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. - Géométrie.

Messieurs :

HADAMARD (Jacques-Salomon), C. *.
BOREL (Félix-Édouard-Justin-Émile), C. *.
LEBESGUE (Henri-Léon), O. *.
CARTAN (Élie-Joseph), O. *.
JULIA (Gaston-Maurice), C. *.

Section II. - Mécanique.

LECORNU (Léon-François-Alfred), C. *.

DRACH (Jules), O. *.

JOUGUET (Jacques-Charles-Émile), C. *.

VILLAT (Henri-René-Pierre), *.

BROGLIE (Louis-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), *.

CAQUOT (Albert-Irénée), G. O. *.

SECTION III. — Astronomie.

DESLANDRES (Henri-Alexandre), C. *.
ESCLANGON (Ernest-Benjamin), O. *.
MAURAIN (Charles), C. *.
LA BAUME PLUVINEL (Eugène-Aymar, comte DE), *.
FAYET (Gaston-Jules), *.

SECTION IV. - Géographie et Navigation.

Messieurs :

LALLEMAND (Jean-Pierre, dit Charles), C. *.

BOURGEOIS (Joseph-Émile-Robert), G. C. *.

FICHOT (Lazare-Eugène), G. O. *.

PERRIER (Antoine-François-Jacques-Justin-Georges), G. O. *.

TILHO (Jean-Auguste-Marie), G. O. *.

DURAND-VIEL (Georges-Edmond-Just), G. C. *. *.

Section V. - Physique générale.

BRANLY (Édouard-Eugène-Désiré), G. O. *.
BRILLOUIN (Louis-Marcel), O. *.
PERRIN (Jean-Baptiste), C. *.
COTTON (Aimé-Auguste), O. *.
FABRY (Marie-Paul-Auguste-Charles), O. *.
LANGEVIN (Paul), C. *.

SCIENCES PHYSIQUES

SECTION VI. - Chimie.

BÉHAL (Auguste), G. O. *.

URBAIN (Georges), C. *.

BERTRAND (Gabriel-Émile), C. *.

DELÉPINE (Stéphane-Marcel), O. *.

LESPIEAU (Pierre-Léon-Robert), O. *.

Section VII. — Minéralogie.

BARROIS (Charles-Eugène), G. *.

DOUVILLÉ (Joseph-Henri-Ferdinand), G. *.

LAUNAY (Louis-Auguste-Alphonse DE), G. *.

CAYEUX (Lucien), O. *.

JACOB (Charles-François-Étienne), O. *.

SECTION VIII. - Botanique.

Messieurs :-

MANGIN (Louis-Alexandre), G. O. *.

DANGEARD (Pierre-Augustin-Clément), O. *.

MOLLIARD (Marin), O. *.

BLARINGHEM (Louis-Florimond), *.

GUILLIERMOND (Marie-Antoine-Alexandre), *.

SECTION IX. — Économie rurale.

LECLAINCHE (Auguste-Louis-Emmanuel), G. O. *.
LAPICQUE (Louis-Édouard), C. *.
FOSSE (Richard-Jules), *.
SCHRIBAUX (Pierre-Émile-Laurent), C. *.
MOUSSU (Auguste-Léopold, dit Gustave), O. *.
JAVILLIER (Jean-Maurice), O. *.

SECTION X. - Anatomie et Zoologie.

BOUVIER (Louis-Eugène), C. *.

MARCHAL (Paul-Alfred), C. *.

MESNIL (Félix-Étienne-Pierre), O. *.

GRAVIER (Charles-Joseph), O. *.

CAULLERY (Maurice-Jules-Gaston-Corneille), C. *.

PÉREZ (Charles), *.

SECTION XI. - Médecine et Chirurgie.

ARSONVAL (Jacques-Arsène D'), G. C. *.
VINCENT (Jean-Hyacinthe), G. C. *.
ACHARD (Émile-Charles), G. *.
GOSSET (Antonin-Louis-Charles-Sébastien), G. O. *.
FAURE (Jean-Louis), G. *.
PORTIER (Paul), O. *.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

Messieurs

PICARD (Charles-Emile), G. C. *, pour les sciences mathématiques. LACROIX (François-Antoine-Alfred), G. O. *, pour les sciences physiques.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BLONDEL (André-Eugène), C. *.

JANET (Paul-André-Marie), C. *.

BRETON (Jules-Louis), *.

OCAGNE (Philbert-Maurice D'), C. *.

BROGLIE (Louis-César-Victor-Maurice, duc DE), O. *.

DESGREZ (Alexandre), C. *.

SÉJOURNÉ (Aignan-Paul-Marie-Joseph), G. O. *.

HELBRONNER (Paul), C. *.

GRAMONT (Armand-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), O. *.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

SABATIER (Paul), G. O. *, à Toulouse.

WEISS (Pierre-Ernest), G. *, à Strasbourg.

CUÉNOT (Lucien-Claude-Jules-Marie), O. *, à Nancy.

CAMICHEL (Charles-Moïse), O. *, à Toulouse.

PICART (Théophile-Luc), O. *, à Floirac (Gironde).

SERGENT (Étienne-Louis-Marie-Edmond), O. *, à Alger.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

CHARPY (Augustin-Georges-Albert), O. *, à Paris.

LUMIÈRE (Louis-Jean), G. O. *, à Neuilly-sur-Seine.

LAUBEUF (Alfred-Maxime), G. O. *, à Toulon.

CLAUDE (Georges), O. *, à Rueil (Seine-et-Oise).

GUILLET (Léon-Alexandre), C. *, à Paris.

ESNAULT-PELTERIE (Robert-Albert-Charles), O. *, à Boulogne-sur-Seine.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

Messieurs :

VOLTERRA (Vito), G. O. *, à Rome.

HALE (George Ellery), à Pasadena (Californie).

THOMSON (Sir Joseph John), à Cambridge (Angleterre).

BRÖGGER (Waldemar Christofer), C. *, à Oslo.

BORDET (Jules-Jean-Baptiste-Vincent), G. O. *, à Bruxelles.

WINOGRADSKY (Serge), à Brie-Comte-Robert (Seine-et-Marne).

TORRES QUEVEDO (Leonardo), G. *, à Madrid.

RUTHERFORD (Lord Ernest), à Cambridge (Angleterre).

WILSON (Edmund Beecher), à New York.

ZEEMAN (Pieter), C. *, à Amsterdam.

EINSTEIN (Albert), à Princeton (New Jersey).

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. - Géométrie (10+1).

HILBERT (David), à Göttingen.

LA VALLÉE POUSSIN (Charles-Jean-Gustave-Nicolas DE), O. *, à Louvain.

LARMOR (Sir Joseph), à Cambridge (Angleterre).

DICKSON (Leonard Eugene), à Chicago.

NÖRLUND (Niels Erik), c. *, à Copenhague.

BERNSTEIN (Serge), à Leningrad.

BIRKHOFF (George David), à Cambridge (Massachusetts).

CASTELNUOVO (Guido), à Rome.

FABRY (Charles-Eugène), *, à Marseille.

COTTON (Émile-Clément), *, à Grenoble.

GIRAUD (Georges-Julien), à Bonny-sur-Loire (Loiret).

Section II. - Mécanique (10+1).

Messieurs :

LEVI-CIVITA (Tullio), à Rome.

WADDELL (John Alexander Low), à New York.

Roy (Louis-Maurice), *, à Toulouse.

AUCLAIR (Noël-Marie-Joseph), O. *, à Bellevue.

STODOLA (Aurel), à Zurich.

LOVE (Augustus Edward Hough), à Oxford.

HAAG (Jules), *, à Besançon.

THIRY (René-Paul-Eugène), *, à Strasbourg.

RIABOUCHINSKY (Dimitri Pavlovitch), à Paris.

THULOUP (Émile-Adrien-Albert), O. *, à Grasse (Alpes-Maritimes).

Section III. - Astronomie (10).

DYSON (Sir Frank Watson), à Greenwich.

CAMPBELL (William Wallace), O. *, au Mount Hamilton (Californie).

FABRY (Louis), *, à Marseille.

FOWLER (Alfred), à Londres.

BROWN (Ernest William), à New Haven (Connecticut).

Schlesinger (Frank), o. *, à New Haven (Connecticut).

ADAMS (Walter Sydney), à Pasadena (Californie).

Bosler (Jean), *, à Marseille.

SECTION IV. — Géographie et Navigation (10).

HEDIN (Seen Anders), à Stockholm.

BOWIE (William), à Washington.

RICHARD (Jules), O. *, à Monaco.

SCHOKALSKY (Jules), *, à Leningrad.

VANSSAY DE BLAVOUS (Pierre-Marie-Joseph-Félix-Antoine DE), C. *, à Monaco.

VENING MEINESZ (Felix Andries), à Amersfoort (Pays-Bas).

Poisson (Victor-Marie-Augustin-Charles), *, à Tananarive.

Koch (Lauge), o. *, à Copenhague.

LEJAY (Pierre), à Shanghaï.

Section V. - Physique générale (10).

Messieurs :

GUILLAUME (Charles-Édouard), C. *, à Sèvres.

MATHIAS (Émile-Ovide-Joseph), O. *, à Clermont-Ferrand.

BRAGG (Sir William Henry), à Londres.

MILLIKAN (Robert Andrews), à Pasadena (Californie).

GUYE (Charles-Eugène), *, à Genève.

TOWNSEND (John Sealy), *, à Oxford.

CABRERA (Blas), à Madrid.

GUTTON (Camille-Antoine-Marie), O. *, à Paris.

BUISSON (Henri-Auguste), O. *, à Marseille.

CABANNES (Jean), *, à Montpellier.

SCIENCES PHYSIQUES.

Section VI. — Chimie (10+1).

WALDEN (Paul), à Rostock (Allemagne).

PICTET (Amé), O. *, à Genève.
RECOURA (Albert), O. *, à Grenoble.
SENDERENS (Jean-Baptiste), *, à Rabastens-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).
HADFIELD (Sir Robert Abbott), O. *, à Londres.
POPE (Sir William Jackson), à Cambridge (Angleterre).
PASCAL (Paul-Victor-Henri), *, à Paris.
SWARTS (Frédéric-Jean-Edmond), O. *, à Gand.
HOLLEMAN (Arnold Frederik), *, à Bloemendaal (Pays-Bas).
GODCHOT (Marcel), O. *, à Montpellier.
NICLOUX (Maurice), O. *, à Strasbourg.

SECTION VII. — Minéralogie (10).

HEIM (Albert), à Zurich. BIGOT (Alexandre-Pierre-Désiré), *, à Mathieu (Calvados). Messieurs :

LUGEON (Maurice), G. *, à Lausanne.

MARGERIE (Emmanuel-Marie-Pierre-Martin JACQUIN DE), O. *, à Paris.

VERNADSKY (Wladimir), a Moscou.

GESARO (Giuseppe Raimondo Pio), à Comblain-au-Pont (Belgique).

GIGNOUX (Maurice-Irenée-Marie), *, à Grenoble.

LERICHE (Maurice-Henri-Charles), *, à Uccle-Bruxelles.

LAPPARENT (Marie-Jacques COCHON DE), *, à Strasbourg.

MRAZEC (Ludovic), G. *, à Bucarest.

SECTION VIII. - Botanique (10).

LECLERC DU SABLON (Albert-Mathieu), *, à Vénéjan (Gard).

MAIRE (René-Charles-Joseph-Ernest), *, à Alger.

Daniel (Lucien-Louis), *, à Rennes.

IKENO (Seiitiro), à Tokyo.

PERRIER DE LA BÂTHIE (Henri-Alfred-Joseph), *, à Saint-Pierred'Albigny (Savoie).

DEVAUX (Henri-Edgard), *, à Bordeaux.

BLAKESLEE (Albert Francis), à Long-Island (New York).

GRÉGOIRE (Victor-Marie-Joseph-Théodore), à Louvain.

MAIGE (Louis-Albert), *, à Lille.

Section IX. - Economie rurale (10).

IMBEAUX ((Charles-Edouard-Augustin), O. *, à Nancy.			
RUSSELL	(Sir Edward John), à Harpenden (Angleterre).			
RAVAZ (É	ctienne-Louis), o. *, à Montpellier.			
LAGATU (Henri-Désiré), o. *, à Montpellier.			
MARCHAL (Émile-Jules-Joseph), à Gembloux (Belgique).				
	Henri-Pierre-Michel), C. *, à Dijon.			

Section X. - Anatomie et Zoologie (10).

Messieurs :

BOULENGER (George-Albert), à Bruxelles.

BATAILLON (Jean-Eugène), O. *, à Castelnau-le-Lez (Hérault).

VAYSSIÈRE (Jean-Baptiste-Marie-Albert), *, à Marseille.

LAMEERE (Auguste-Alfred-Lucien-Gaston), *, à Saint-Gilles-lez-Bruxelles.

LEGER (Louis-Urbain-Eugène), O. *, à Grenoble.

PELSENEER (Paul), O. *, à Bruxelles.

MORGAN (Thomas Hunt), à Pasadena (Californie).

Bouin (André-Pol), o. *, à Strasbourg.

GUYÉNOT (Émile-Louis-Charles), *, à Genève.

CHATTON (Édouard-Pierre-Léon), *, à Sète.

SECTION XI. - Médecine et Chirurgie (10).

YERSIN (Alexandre-John-Émile), C. *, à Nha-Trang (Annam).

WRIGHT (Sir Almroth Edward), à Londres.

SHERRINGTON (Sir Charles Scott), à Ipswich (Angleterre).

FORGUE (Émile), C. *, à Paris.

CARREL (Alexis), C. *, à New York...

LUMIÈRE (Auguste-Marie-Louis-Nicolas), G. O. *, à Lyon.

FLEXNER (Simon), C. *, à New York.

SANARELLI (Giuseppe), G. O. *, à Rome.

SABRAZÈS (Jean-Émile), *, à Bordeaux.

and the territory that he had the

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JANVIER 1937.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN, PUIS DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

M. Jean Perrin, Président sortant, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1936.

État de l'impression des recueils de l'Académie au 1er janvier 1937.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Le tome 201 (2° semestre de l'année 1935) a paru avec ses tables.

Les numéros des 1er et 2e semestres de l'année 1936 ont paru, chaque semaine, avec la régularité habituelle. Les tables du 1er semestre sont sur le point de paraître.

Mémoires de l'Académie. — Le tome 62 a paru et à été mis en distribution.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de tables générales est en voie d'achèvement.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1937 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1936.

Section de Géométrie. - M. ÉDOUARD GOURSAT, le 25 novembre, à Paris.

Section d'Astronomie. - M. MAURICE HAMY, le 9 avril, à Paris.

Section de Chimie. — M. HENRY LE CHATBLIER, le 17 septembre, à Miribel-les-Échelles, Isère.

Section de Minéralogie. — M. Frédéric Wallerant, le 11 juillet, à Paris.

Section de Botanique. — M. Julien Costantin, le 17 novembre, à Paris.

Section d'Économic rurale. — M. PIERRE VIALA, le 11 février, à Paris.

Académiciens libres. — M. JEAN CHARCOT, le 16 septembre, péri en mer, près de Reykjavik, Islande, au retour d'une croisière scientifique au Groenland.

Membres non résidants. - M. Charles Nicolle, le 28 février, à Tunis.

Membres élus depuis le 1er janvier 1936.

Section d'Économie rurale. — M. MAURICE JAVILLIER, le 7 décembre, en remplacement de M. Pierre Viala, décèdé.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. PAUL PORTIER, le 25 mai, en remplacement de M. CHARLES RICHET, décédé.

Membres non résidants. — M. Charles Camichel, le 17 février, en remplacement de M. Charles Flahault, décédé;

M. Luc Picart, le 16 mars, en remplacement de M. Victor Grignard, décédé:

M. Edmond Sergent, le 14 décembre, en remplacement de M. Charles Nicolle, décédé.

Applications de la Science à l'Industrie. — M. Robert Esnault-Pelterie, le 22 juin, en remplacement de M. Jean Rey, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Géométrie. — M. ÉDOUARD GOURSAT, mort à Paris, le 25 novembre 1936.

Section d'Astronomie. - M. Maurice Hamy, mort à Paris, le 9 avril 1936.

Section de Chimie. — M. HENRY LE CHATELIER, mort à Miribel-les-Échelles, Isère, le 17 septembre 1936.

Section de Minéralogie. — M. Frédéric Wallerant, mort à Paris, le 11 juillet 1936.

Section de Botanique. — M. Julien Costantin, mort à Paris, le 17 novembre 1936.

Académiciens libres. — M. JEAN CHARCOT, mort en mer, près de Reykjavik, Islande, au retour d'une croisière scientifique au Groenland, le 16 septembre 1936.

Associés étrangers. — M. EMANUELE PATERNÒ DI SESSA, mort à Palerme, le 18 janvier 1935.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1936.

Pour la Section d'Astronomie. — M. PAUL STROOBANT, le 15 juillet, à Saint-Gilles-lez-Bruxelles.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. GUSTAVE BINGER, le 10 novembre, à l'Isle-Adam, Seine-et-Oise.

Pour la Section de Botanique. — M. Camille Sauvageau, le 5 août, à Vitrac, Dordogne.

Pour la Section d'Économie rurale. — Sir Arnold Theiler, le 24 juillet, à Londres; M. Edoardo Perroncito, le 4 novembre, à Pavie, Italie.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. Ivan Pavlov, le 27 février, à Leningrad.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1936.

Pour la Section de Géométrie. — M. GRORGES GIRAUD, le 14 décembre. à Bonny-sur-Loire, Loiret.

Pour la Section de Mécanique. — M. Albert Thuloup, le 14 décembre. à Grasse, Alpes-Maritimes, en remplacement de M. Charles Camichel, élu Membre non résidant.

Pour la Section d'Astronomie. — M. Jean Bosler, le 30 mars, à Marseille, en remplacement de M. Willem de Sitter, décédé.

Pour la Section de Chimie. — M. MARCEL GODCHOT, le 17 février, à Montpellier, en remplacement de M. Antoine Guntz, décédé; M. MAURICE NICLOUX, le 16 mars, à Strasbourg.

Pour la Section de Minéralogie. — M. Jacques de Lapparent, le 9 mars, à Strasbourg, en remplacement de M. Georges Friedel, décédé; M. Ludovic Mrazec, le 23 mars, à Bucarest, en remplacement de M. Henry Fairfield Osborn, décédé.

Pour la Section de Botanique. — M. VICTOR GRÉGOIRE, le 4 mai, à Louvain, en remplacement de M. Hugo de Vries, décédé; M. Albert Maige. le 29 juin, à Lille, en remplacement de M. Henri Jumelle, décédé.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. Jean Sabrazès, le 15 juin, à Bordeaux, en remplacement de M. Léon Frederico, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section d'Astronomie. — M. Luc Picart, élu Membre non résidant, le 17 février 1936; M. Paul Stroobant, mort à Saint-Gilles-lez-Bruxelles, le 15 juillet 1936.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. Gustave Binger; mort à l'Isle-Adam, Seine-et-Oise, le 10 novembre 1936.

Pour la Section de Botanique. — M. CAMILLE SAUVAGEAU, mort à Vitrac, Dordogne, le 5 août 1936.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. Theobald Smith, mort à Princeton, États-Unis, le 10 décembre 1934; Sir Arnold Theiler, mort à Londres, le 24 juillet 1936; M. Edoardo Perroncito, mort à Pavie, Italie, le 4 novembre 1936; M. Edmond Sergent, élu membre non résidant, le 14 décembre 1936.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. Ivan Pavlov, mort à Leningrad, le 27 février 1936.

· Pour les Sections qui seront désignées par l'Académie :

- A. Le Correspondant suivant pour la Section de Chimie: M. ROBERT DE FORCRAND DE COISELET, mort à Nice, le 20 avril 1933.
- B. Le Correspondant suivant pour la Section de Physique générale : M. PIETER ZEEMAN, élu Associé étranger, le 19 juin 1933.
- C. Le Correspondant suivant pour la Section de Botanique : M. DUKINFIELD HENRY SCOTT, mort à Oakley, Angleterre, le 29 janvier 1934.
- D. Le Correspondant suivant pour la Section d'Anatomie et Zoologie : M. Santiago Ramon Cajal, mort à Madrid, le 17 octobre 1934.

M. JEAN PERRIN, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères, Mes chers amis,

Je n'ai pas aujourd'hui de discours à vous faire, mais je veux vous remercier, très affectueusement, de la sympathie que vous m'avez constamment témoignée. Ma présidence a manqué parfois de solennité, mais vous ne m'en avez pas voulu, car nous sommes tous au-dessus de tout formalisme.

Et je suis heureux de saluer notre nouveau Président, Emmanuel Leclainche, et de le remercier pour la bonne grâce souriante qu'il a mise à me remplacer si souvent déjà au cours de cette année.

En prenant possession du fauteuil de la Présidence, M. Emmanuel Leclainche s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

L'hommage que vous adresse chaque année votre nouveau président est quelque peu gêné dans son expression par l'équivoque qu'il consacre. Il est trop certain que votre suffrage, imposé par une aimable tradition, est déterminé par la consultation de notre annuaire. Vos élus en éprouveraient de la confusion si la cordialité de votre accueil ne leur donnait l'illusion qu'ils ont été librement choisis. C'est par là qu'ils demeurent vos obligés et c'est pour cela que je remplis un agréable devoir en vous exprimant ma sincère gratitude.

Je n'ignore point que mes prédécesseurs ont presque tous profité de l'occasion unique et fugitive qui leur en était offerte pour souhaiter quelque amendement à nos statuts ou à nos usages. A leur encontre, je ne formulerai ni désir ini regret. J'ai cette conviction qu'il serait sacrilège de

troubler la parfaite harmonie qui nous entoure.

La magnifique salle qui nous abrite ne répond point sans doute aux exigences du confort moderne, mais son architecture claustrale nous isole du monde comme en une Thébaïde lointaine. Son décor classique et discret convient à la sérénité de nos travaux. La lumière nous est chichement dispensée, mais il arrive qu'elle anime aux heures claires les visages des grands ancêtres qui, dans leurs cadres aux ors éteints, nous assistent et nous protègent.

Peut-être archaïques et désuets, nos règlements recèlent l'expérience et la sagesse d'un passé d'autant plus respectable à nos yeux qu'on l'estime moins au dehors. Et j'admire sans réserve la sollicitude d'un protocole qui nous saisit en deçà de la salle des séances pour nous installer sur un siège inconfortable, mais délibérément choisi, où nous pouvons entendre sans les écouter les conversations de nos voisins, ou écouter sans les entendre les doctes présentations de nos Confrères.

Peut-être apprécions-nous d'autant plus cette fixité des choses qu'à un rythme effréné tout se transforme ou s'efface autour de nous et que sont révoqués ou méprisés les principes qui régissaient les rapports des individus et des peuples.

Doté par la science moderne de possibilités indéfinies, l'homme peut les utiliser indifféremment pour le bien ou pour le mal, édifier un monde nouveau ou anéantir sa race. A défaut d'une loi morale qui impose son choix, peut-on espérer que cette lueur vacillante qu'est la raison humaine,

ou le simple instinct de la conservation, lui permettront d'éviter le pire destin?

Il est attristant qu'une telle question puisse être posée; il est plus douloureux encore que l'on hésite à y répondre.

Et faut-il s'étonner si, menacés de terrifiantes catastrophes, des humains affolés se demandent, insoucieux du blasphème, si Zeus n'aurait pas bien fait d'étrangler Prométhée!

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE adresse ampliation du décret, en date du 25 décembre 1936, qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. Edmond Sergent pour occuper dans la Division des Membres non résidants la place vacante par le décès de M. Ch. Nicolle. Il est donné lecture de ce décret.

M. ÉMILE PICARD présente à l'Académie l'Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1937.

Outre les données habituelles relatives à l'Astronomie, ce volume contient des développements relatifs à la Géodésie, à la Météorologie, au Magnétisme terrestre et aux signaux horaires. Le dernier Chapitre est consacré à des Statistiques géographiques et démographiques, soigneusement revues par M. Guillaume Grandibier et par M. Alfred Barriol.

Le volume se termine par deux Notices dues, l'une à M. ALBERT PÉRARD sur la mesure des grandes longueurs au moyen des interférences lumineuses, l'autre à M. Donatien Cot sur les procédés récents de sondage par le son.

MÉCANIQUE. — Sur l'extinction du frottement.

Note de M. Léon Leconnu.

Dans une Communication Sur quelques questions de Mécanique rationnelle faite le 4 août 1905 au Congrès de l'Association française pour l'Avancement des sciences, Paul Appell disait (1):

⁽¹⁾ Bulletin de l'A. F. A. S., 33, 1905, p. 272.

Peut-être existe-t-îl pour le froitement un principe caché, qu'on pourra dégager des faits suivants. Il semble que dans beaucoup de cas, le mouyement du système à frottement se fait de façon que le travail dù au frottement diminue de plus en plus en valeur absolue. Il semble, en d'autres termes, que le système cherche à échapper au frottement. C'est ainsi qu'un cerceau ou une boule qui glissent finissent par rouler, qu'une toupie arrondie lancée sur un plan horizontal se redresse de façon que le frottement soit appliqué à un parallèle de plus en plus petit, etc. Il y aurait grand intérêt à réunir ces observations dans un énoncé précis résumant sous ce nouveau point de vue les effets du frottement.

La lecture de ce passage me conduisit à publier en 1907 (¹) un article intitulé Sur l'extinction du frottement, dans lequel était étudié le mouvement d'un ensemble quelconque de sphères homogènes (ou formées de couches concentriques et homogènes) ayant leurs centres fixes et affectées de frottements mutuels, ou bien de cylindres de révolution tournant autour de leurs axes, supposés parallèles, et se frottant pareillement. Je montrais que le travail élémentaire du frottement est constamment décroissant, suivant une loi dont je donnais l'expression.

Peu de temps après, P. Appell fit paraître sous le même titre (2) une Note dans laquelle, après avoir cité mon travail, qu'il voulait bien déclarer intéressant, il établissait un théorème dont je vais bientôt parler.

Depuis lors, pendant une trentaine d'années, personne, à ma connaissance, ne s'était plus occupé de ce sujet lorsque, dans une conférence faite le 4 mars 1936 à la Société astronomique sur La théorie de la rotation du Soleil et de la circulation générale de l'atmosphère, M. Wehrlé, directeur de l'Office nationale météorologique, signala (3) que, d'après une équation de Boltzmann, la puissance dissipée dans un système matériel en mouvement se rattache à la probabilité de ses états successifs, en sorte que le minimum de dissipation d'énergie correspond au maximum de probabilité.

Mon attention ayant été ainsi rappelée sur la question de l'extinction du frottement, voici ce que j'ai trouvé.

P. Appell envisage un système assujetti d'une part à des liaisons sans frottement, d'autre part, à des glissements relatifs de solides dépolis. Il désigne par 2T la force vive, par II le potentiel des forces intérieures, supposé positif dans toutes les configurations possibles du système et nul dans une position d'équilibre stable, sous l'action des seules forces intérieures.

⁽¹⁾ Bulletin de la Société mathématique, 35, 1907, p. 3.

⁽²⁾ Bulletin de la Société mathématique, 35, 1907, p. 131.

⁽²⁾ Bulletin de la Société astronomique de France, 50, 1936, p. 435 et 459.

Il admet que les forces extérieures dérivent d'une fonction U, inférieure à une limite fixe. Ceci posé, il écrit l'équation différentielle des forces vives :

(1)
$$d(\mathbf{T} + \mathbf{II}) = d\mathbf{U} - \mathbf{\Sigma}(f\mathbf{N}v) dt,$$

où f, N, v sont respectivement : le coefficient de frottement, la valeur absolue de la réaction normale et la valeur absolue de la vitesse de glissement en chaque point de contact de deux solides. En discutant cette équation il obtient le théorème suivant :

Si les réactions restent finies, il est impossible que l'un quelconque des produits NV, ainsi que Σf NV, ait une limite inférieure autre que zéro.

D'après cela il ne subsiste finalement que des roulements et des pivotements (mouvements supposés sans résistance) ou bien un état d'équilibre stable. Le système est censé se mouvoir dans le vide.

P. Appell se restreint ainsi au cas où le travail des forces extérieures demeure, quel que soit le temps, limité. Or, considérons cet exemple très simple déjà discuté dans ma Note de 1907: trois cylindres C, C_1 , C_2 , de révolution, dont les axes sont fixes et parallèles, sont disposés de façon que C touche extérieurement C_1 et C_2 , qui ne se touchent pas et que des forces extérieures obligent à tourner uniformément en sens contraire. C glisse nécessairement contre l'un au moins des deux autres cylindres. Si donc il y a frottement de glissement, le travail fourni par les forces extérieures croît indéfiniment avec le temps.

Dans tous les cas de ce genre l'équation (1) doit être remplacée par celle-ci :

(2)
$$d(\mathbf{T} + \mathbf{H}) = (\mathbf{\Theta} - \mathbf{\Sigma} f \mathbf{N} \varphi) dt,$$

dans laquelle Θdt représente le travail des forces extérieures, l'intégrale $\int \Theta dt$ croissant sans limite.

Si, quelle que soit la durée de l'expérience, l'expression $\Delta = \Theta - \Sigma f N v$ est, en moyenne, négative, l'énergie $T + \Pi$ est décroissante et, comme elle ne peut devenir négative, Δ tend nécessairement vers zéro. Si au contraire $\Delta > 0$, les choses se passent d'une façon plus compliquée. L'énergie augmente aussi longtemps que Δ ne s'annule pas.

Dans ma Note de 1907, j'ai montré que, pour le cas précité de trois cylindres en contact, la vitesse du cylindre intermédiaire, si elle est d'abord nulle, croît proportionnellement au temps, sans variation de Δ , jusqu'à ce que l'un des glissements disparaisse. A cet instant. Δ s'annule brusquement ainsi que l'action tangentielle correspondant à ce glissement. La cessation

soudaine de cette action est accompagnée d'une sorte de détente des couches superficielles en contact, phénomène qui relève de la théorie de l'Élascité. Au début du glissement une certaine dose d'énergie potentielle s'emmagasine pour être libérée au début du roulement. Ajoutons que, pendant le roulement, se produit un léger aplatissement des cylindres en contact (sans quoi la pression serait infinie sur la génératrice commune) et qu'ainsi le siège de l'énergie potentielle se déplace constamment.

Ce sont là des faits généraux qu'on retrouve, notamment dans le mouvement de la bille de billard et dans celui d'un cerceau lancé avec glissement initial.

Le redressement progressif de l'axe d'un corps ovoïde posé sur une table est un phénomène assez spécial. Pour que ce redressement se produise, il faut que la rotation soit très rapide, et la théorie classique de l'effet gyroscopique suffit alors pour en rendre compte. Si la rotation est lente, l'axe, à moins que le corps ne soit convenablement lesté, tend au contraire à se coucher. Deux états limites sont donc possibles : ou bien pivotement autour de l'axe vertical, ou bien roulement sur la table. Mais, dans les deux cas, tout glissement est finalement supprimé, comme le veut le théorème d'Appell, qui est ici applicable sans modification.

Sans avoir besoin d'insister davantage, on se rend compte que, si les forces extérieures n'y mettent pas obstacle, il existe un état limite quasi permanent, dans lequel le travail absorbé par le frottement se trouve réduit au minimum compatible avec ces forces, l'énergie devenant finalement constante en moyenne, avec des oscillations plus ou moins prononcées.

Comme le travail absorbé par le frottement se dissipe en énergie thermique, on peut dire que l'extinction du frottement se trouve liée au principe du minimum de dissipation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Recherches sur le sérum sanguin et le plasma musculaire chez le fœtus. Note (1) de MM. Charles Achard et Maurice Piettre.

L'un de nous a montré (2) que certaines cellules de l'organisme (cellule mammaire), bien avant leur spécialisation fonctionnelle (femelles primipares) ou après leur retour à l'état indifférent entre deux lactations (femelles adultes), sont capables de manifester une activité trophique,

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ MAURICE PIETTRE, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1414 et 1454.

activité spéciale se traduisant par une sécrétion albumineuse souvent abondante « miel ou cire » totalement différente de la sécrétion lactée.

Cette sécrétion trophique aboutit à l'élaboration, dans la cellule même, de protéines (globuline, myxoprotéine et albumine) voisines des protéines sériques correspondantes. Celle qui apparaît la première et reste assez longtemps prédominante est une myxoprotéine, plus pauvre en carbone, mais plus riche en oxygène, qui peut être considérée comme la protéine basale d'où dérivent les deux autres par un processus d'ailleurs inconnu. Nous avons cherché dès lors si d'autres liquides organiques tels que le sérum sanguin, le plasma de la cellule musculaire, prélevés sur le fœtus pendant son développement ne donneraient pas lieu à des constatations analogues.

I. Nos investigations ont porté tout particulièrement sur la composition chimique du sérum sur le fœtus des grandes femelles domestiques, en fonction de son évolution.

Le sang était recueilli aux abattoirs parisiens de Vaugirard, sur des fœtus vivants délivrés aussitôt après le sacrifice des mères. Suspendus par les membres postérieurs, on sectionnait les gros vaisseaux de la région cervicale en évitant les souillures par le mucus cutané et buccal. Le sang défibriné était transporté à froid au laboratoire, puis centrifugé pour séparer le sérum.

Plusieurs sérums recueillis dans les mêmes conditions, à l'abattoir de Tunis, nous ont été envoyés par avion, après addition de quelques gouttes de toluène, par M¹¹⁰ Cordier, de l'Institut Arloing.

Voici les résultats analytiques obtenus par la méthode de l'acétone et groupés d'après l'âge approximatif des fœtus :

		Compo			
Numéros.	Extrait sec pour 100.				
	a. – Fætus	de 4 à 6 n	nois.		
1 (Vaugirard)	4,64	0,37	1,58	0,89	0,125
2 »				1,15	»
3 (Tunis)				1,29	· »
4 × »	. 4,50	0,28	_1,92	. 0,95	
	b. – Fætus	de 7 à 9 n	iois.		
5 (Vaugirard)	5,68	0,48	τ,54	:2,18	0,175
6 »		0,39	r,47	r,85	n
7 (Tunis)	4,93	0,41	1,19	1,43	»
8 » (5,32	0,71	1,16	т,86	· »

Les cendres (a et b) variaient de o^s , 73 à o^s , 88 et les chlorures de o^s , 579 à o^s , 62 en NaCl. Nous donnons, à titre comparatif, les analyses de sérums de veaux sacrifiés pour la boucherie à l'âge de 4 à 6 semaines :

	Pour I	nn	Pour 100.			
	Tour		Sérum	Мухо-	Sérum	Lipides
Vuméros.	Extrait sec.	Cendre.	globuline.	protéine.	albumine.	(moyennes).
9 (Vaugir	ard). 7,67	0,73	1,09	1,86	3,35	. 0,31
10 · »	. 7,83	0,78	1,32	1,37	3,26	>)
11 »·	7,95	0,81	2,26	1,46	3,42	3)

Chez le bœuf adulte, sain, bien reposé, la composition moyenne en protéines pour 100 est la suivante : sérum globuline, 24,4; myxoprotéine, 15,2; sérum albumine, 38,8.

11. Des recherches complémentaires ont été faites sur le plasma musculaire et accessoirement sur la teneur en glycogène des muscles et du foie.

Sur le plasma musculaire, on a procédé à quelques déterminations du pH en fonction de l'âge approximatif du fœtus. Les muscles de la cuisse et de l'épaule, prélevés dans les meilleures conditions possibles, étaient broyés à l'état congelé, puis la pulpe passée, après décongélation, à la presse.

Rendements moyens pour 100 en suc plasmatique, à peine rosé : 38 à 45 cm³.

	Extraits secs (moyenne).		Cendres (moyenne).
Fœtus de 4 à 6 mois	5,69		0,94
))			0,98
))			1,01
Fœtus de 6 à 9 mois	9,48		0,96
))	9,86		0,89

Les valeurs de pH, mesurées par la méthode électrométrique ont varié de 6,06 à 5,9 (fœtus très jeunes), et de 5,87 à 5,65 (fœtus à termes). La séparation du glycogène dans le plasma musculaire a pu être obtenue par précipitation à froid au demi-volume, mais avec entraînement de 8 à 10⁵ de globulines (calculé d'après la teneur en azote) et qu'il a été impossible d'éliminer complètement. La teneur pour 100 en glycogène, dosé par la potasse alcoolique, oscillait de 1⁵, 25 à 3⁵, 15 dans les muscles, de 3⁵ à 6⁵, 85 dans le foie, et autour de 0⁵, 5 (cœur) pour 3 fœtus étudiés. Le pH du tissu hépatique éclaté par l'histocloste et mis en suspension dans son volume d'eau distillée est d'environ 6,6.

Conclusions. — Deux faits intéressants se dégagent de ces recherches :

1° dans le sérum, chez le fœtus, c'est la myxoprotéine qui occupe la place la plus importante dans les premiers mois de son évolution; 2° dans le parenchyme musculaire, l'abaissement progressif du pH, permet de suivre l'entraînement fonctionnel de la cellule musculaire en fonction de l'àge.

Pendant l'évolution morphologique du jeune être, avant leur spécialisation physiologique, les cellules manifestent donc une activité trophique aboutissant à l'augmentation de la masse protoplasmique générale, condition capitale pour la formation des tissus.

CRYPTOGAMIE. — Graminella bulbosa nouveau genre d'Entophyte parasite des larves d'Éphémérides du genre Baetis. Note (¹) de M. Louis Léger et M¹¹⁰ MARCELLE GAUTHIER.

Nous décrirons ici sous le nom de Graminella bulbosa n. g. n. sp., un Champignon entophyte à ranger dans le groupe des Harpellacées Lég. et Dub., dont tous les représentants vivent dans le tube digestif des larves aquatiques d'Insectes et dont nous avons déjà fait connaître plusieurs formes (2).

G. bulbosa vit de même fixé à la cuticule rectale des larves de Baetis du type rhodani où il se présente sous forme d'un petit arbuscule de 500 à 600th de longueur, à pied renslé en bulbe à la base et à branches à peine divergentes, ondulées, terminées par de longs épis de spores, comme une minuscule graminée (fig. 1). On peut compter dans un même hôte jusqu'à 30 à 40 de ces arbuscules disposés parallèlement, côte à côte (fig. 3) et formant, ainsi réunis, comme une gerbe microscopique de céréales dont les épis mûrs sont toujours tournés vers l'extérieur.

Chaque pied est fixé sur la cuticule rectale par une cellule basilaire renflée en un bulbe dont le fond se déprime plus tard en une sorte de ventouse. Comme dans toutes les Harpellacées, axe et rameaux sont formés d'une seule file de cellules, ici très allongées et montrant chacune un seul noyau. L'axe principal se continue en ligne droite avec la cellule basilaire. Il en émane d'ordinaire d'abord 2 ou 3 petits rameaux stériles, puis des branches latérales qui donnent finalement les rameaux fructifères devenant à maturité de longs épis de spores. Ces branches fertiles divergent à angle aigu de

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

o(%) Comptes rendus, 202, 1936, p. 1096 et 194, 1932, p. 2262.

l'axe principal et sont toujours dirigées vers le sommet, formant par leur ensemble une sorte de corymbe (fig. 1).

Un pied de Graminella ne porte guère plus de six à huit rameaux fructifères terminaux. Ces rameaux sont grêles et se divisent par cloisonnement transversal en de nombreuses cellules sporogènes dont chacune donnera naissance à une spore par bourgeonnement latéral selon le mode déjà décrit chez les Harpellacées.

Ces spores sont insérées obliquement, serrées les unes contre les autres et reliées à leur point d'attache par un petit globule brillant. Nous avons



Graminella bulbosa n. g. n. sp.

1. Un pied entier avec rameaux fructifères × 100. — 2. Partie basilaire fixatrice avec un bourgeon × 350. — 3. Implantation et disposition parallèle de 3 pieds voisins × 200. — 4. Épi terminal garni de spores mûres × 350. — 5. Spore venant de se détacher × 600.

compté jusqu'à 20 spores par épi sur une longueur de 100⁴ à 120⁴ (fig. 4).

La spore, complètement développée, est fort petite, comparativement à celles des autres Harpellacées; elle mesure seulement 12¹¹ à 15¹¹ sur 3¹¹. De forme ovoïde très allongée, légèrement tronquée au sommet, son contenu est clair et réfringent et montre un noyau central. Elle se détache facilement de l'épi, entraînant avec elle à son pôle d'attache, un filament extrêmement grêle de 5 à 6 fois sa longueur et restant quelque temps ondulé vers sa base. La présence de ce long filament sporal si caractéristique de la plupart des Harpellacées, comme nous l'avons montré dans une

Note antérieure (') permet d'affirmer ainsi la position systématique de Graminella (fig. 5).

Jusqu'à présent nous n'avons pas observé, dans ce genre, d'ailleurs assez rare, la formation de spores sexuelles (zygospores), mais seulement un début de conjugaison entre les cellules en regard de deux rameaux voisins. Par contre, Graminella présente un mode de multiplication sur place qui mérite d'être signalé. Chez beaucoup de pieds le bulbe primitif donne naissance à un bourgeon latéral arqué vers la base, renflé à son extrémité, pourvu d'un noyau émané de la cellule basilaire et chargé d'un cytoplasme granuleux fortement colorable (/ig. 2). Ainsi se forme une sorte de bulbille qui bientôt s'individualise puis se fixe pour donner un nouveau pied. Souvent on observe un deuxième bulbille émané de l'axe lui-même, à une faible distance du premier. Cette multiplication par bulbilles explique sans doute l'accumulation, côte à côte, de nombreux parasites que nous signalions au début.

• DIAGNOSE. -- Graminella bulbosa n. g. n. sp.:

Harpellacée de 500 à 600¹⁴ à grand axe prédominant, à pied bulbeux et rameaux dressés terminés par un petit nombre de longs et grêles épis de spores unilatérales très serrées. Spores petites, ovoïdes allongées de 12 à 15¹⁴ sur 3¹⁴, munies d'un seul filament caudal d'environ 70¹⁴. Multiplication sur place par bourgeons basilaires.

Se rencontre par groupe de nombreux individus parallèlement disposés et implantés côte à côte par la base de leur bulbe sur la cuticule rectale des larves de *Baetis*. Ruisseaux des environs de Grenoble.

NOMINATIONS.

M. E. Esclangon est désigné pour représenter l'Académie, avec les délégués précédemment nommés, à l'assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques, à Londres, du mardi 27 avril au 4 mai 1937.

CORRESPONDANCE.

M. HENRI BESAIRIE adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux.

⁽¹⁾ L. Leger et M. Gauthier, Comptes rendus, 200; 1935, p. 1458.

M. Augustin Damiens adresse des remerciements pour la subvention qui lui a été attribuée pour une publication.

M. le Secrétaire perpétubl signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le Livre de Mer, manuscrit de la Bibliothèque communale d'Anvers (n° B. 29166): 1° Description et commentaires, par J. Denucé et G. Gernez; 2° Fac simile (présenté par M. Durand-Viel).

M. Armand Lambert prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section d'Astronomie par le décès de M. M. Hamy.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les singularités des fonctions analytiques définies par des séries potentielles. Note (†) de M. Carlos Biggers, transmise par M. Émile Borel.

Le théorème de Dienes assure que le point auquel la circonférence de convergence de la série

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n,$$

coupe le demi-axe réel et positif, est singulier pour la fonction analytique définie par cette série, lorsque les deux hypothèses suivantes sont vérifiées:

1° partie réelle de $a_n \ge 0$; 2° $|\arg a_n| \le \tau < \pi/2$ (τ étant fixe).

Je me propose, dans la Note présente, de généraliser ce théorème en permettant à l'affixe de a_n de se mouvoir le long d'un chemin tangent à l'axe imaginaire; obtenant ainsi le théorème suivant :

Théorème. — Si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

1° la partie réelle a'_n du coefficient a_n de la série (1) n'est pas négative; 2° la valeur principale de l'argument φ_n de a_n (pour $a_n \neq 0$) est telle que

(2)
$$\lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{\cos\varphi_n} = 1$$
,

⁽¹⁾ Séance du 14 septembre 1936.

alors, le point auquel la circonférence de convergence de la série (1), coupe le demi-axe réel et positif, est singulier pour la fonction, f(z), définie par cette série.

Démonstration. — Sans restreindre la généralité du théorème, supposons que le rayon R, de convergence de la série (i) soit égal à l'unité. En adaptant convenablement un critérium d'Ostrowski (et en précisant les signes dans ses inégalités), pour reconnaître la singularité d'un point périphérique, pour une fonction analytique définie par une série générale de Dirichlet, au cas d'une série potentielle, on obtient : c'est une condition nécessaire et suffisante pour que le point z=1 soit singulier pour f(z) que

$$\lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{|\mathbf{L}_n|} = i,$$

en posant

(3)
$$\mathbf{L}_{n} \equiv \left(\frac{\sigma e}{n}\right)^{n} \mathbf{\Sigma} a_{m} m^{n} e^{-\frac{2}{3}m},$$

la sommation s'étend à tous les m tels que

$$\frac{n}{\sigma}(\mathbf{1}-\omega) \leq m \leq \frac{n}{\sigma}(\mathbf{1}+\omega),$$

avec $\sigma > 0$, et $0 < \omega < 1$.

On prouve facilement que, si la limite ordinaire de $\sqrt[n]{|f_{(n)}^{(0)}|}/n!$ existe pour $n \to \infty$, la limite ordinaire de $\sqrt[n]{|L_n|}$ existe aussi. En prenant en (3) $\omega = 1/3$, et $\sigma = 2/3$, on a

$$L_n \equiv \left(\frac{2e}{3n}\right)^n \sum_{m=2n}^{m=2n} a_m m^n e^{-\frac{2}{3}m}.$$

Si nous mettons

(4)
$$P_{n} = \left(\frac{2e}{2n}\right)^{n} \sum_{m=n}^{m=2n} m^{n} e^{-\frac{2}{3}m},$$

on trouve

$$\lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{P_n} = 1.$$

En appelant a'_n la partie réelle de a_n et en mettant

(6)
$$\mathbf{L}'_{n} = \left(\frac{2e}{3n}\right)^{n} \sum_{m=n}^{m=2n} a'_{m} m^{n} e^{-\frac{2}{3}m},$$

on obtient

$$|\mathbf{L}_n| \geqq \mathbf{L}'_n.$$

Soit a'_{ξ} la plus petite (en sens large) des valeurs de a_m , pour $n \leq m \leq 2n$; de (4), (6) et (7) on déduit

$$(8) |\mathbf{L}_n| \ge \mathbf{P}_n a_{\xi}'.$$

En appelant ρ_n le module de a_n , de (5) et (8) on a

(9)
$$\overline{\lim}_{n \to \infty} \sqrt[n]{|\mathbf{L}_n|} \ge \overline{\lim}_{n \to \infty} \left(\sqrt[n]{\rho_{\xi}} \sqrt[n]{\cos \varphi_{\xi}}\right).$$

Comme $\sqrt[n]{\cos\varphi_{\xi}} = (\sqrt[\xi]{\cos\varphi_{\xi}})^{\xi/n}$ est compris entre $\sqrt[\xi]{\cos\varphi_{\xi}}$ et $(\sqrt[\xi]{\cos\varphi_{\xi}})^2$, en vertu de la seconde hypothèse, on a

$$\lim_{n\to\infty}\sqrt[n]{\cos\phi\xi}=1.$$

D'une façon analogue, $\sqrt[n]{\rho_{\xi}} = (\sqrt[\xi]{\rho_{\xi}})^{\xi/n}$ est compris entre $\sqrt[\xi]{\rho_{\xi}}$ et $(\sqrt[\xi]{\rho_{\xi}})^2$, et puisqu'il est R = 1, on a

$$\overline{\lim}_{n \to \infty} \sqrt[n]{\rho \xi} = 1.$$

De (9), (10) et (11), on tire la conclusion du théorème.

Je démontre pour les fonctions analytiques définies par des séries générales de Dirichlet le théorème suivant, analogue à l'antérieur :

Théorème. — Si les trois conditions suivantes sont vérifiées : 1° la partie réelle du coefficient an de la série de Dirichlet

(12)
$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n z} \qquad [R(a_n) \equiv a'_n]$$

n'est pas négative;

 2° la valeur principale de l'argument, φ_n , de a_n (pour $a'_n > 0$) est telle que

$$\lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{\cos\varphi_n} = 1;$$

3° les abscisses de convergence conditionnelle et absolue de la série (12) sont égales; alors, le point auquel la droite de convergence de la série (12) coupe l'axe réel est singulier pour la fonction analytique qui définit cette série.

La démonstration de ce théorème, beaucoup plus laborieuse que pour le précédent, sera publiée opportunément. Ce théorème généralise celui de Fekete (qui exige $|\varphi_n| \le \tau < \pi/2$, τ étant fixe).

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les variations du module des fonctions entières ou méromorphes. Note de M. Georges Valiron, présentée par M. Émile Borel.

Dans plusieurs Mémoires, M. J. M. Whittaker a étudié ce qu'il appelle les flat regions des fonctions entières ou méromorphes d'ordre fini (¹). Ce sont les domaines dans lesquels le module de la fonction varie relativement peu, en restant voisin de son maximum. Comme les régions de variation rapide du module fournissent des cercles de remplissage, on peut utiliser dans cette recherche le nombre des zéros.

Supposons que f(z) soit une fonction entière d'ordre fini positif ρ ; désignons par M(r, f) le maximum de |f(z)| pour |z|=r, par $\rho(r)$ un ordre précisé L; on a

$$\overline{\lim_{r\to\infty}} \frac{\log M(r,f)}{V(r)} = \mathbf{1}, \quad \forall V(r) = r^{\rho(r)}.$$

On peut trouver des couronnes $r_m \le r \le 2r_m$, $\lim_{m \to \infty} r_m = \infty$, dans lesquelles le nombre des zéros de f(z) - a est inférieur à $\operatorname{HV}(2r_m)$, $\operatorname{H} < \infty$, tandis que la moyenne m(r, f) de Nevanlinna reste supérieure à $2h\operatorname{V}(2r_m)$, h > 0. Il s'ensuit que, sur tout cercle |z| = r de la couronne, les points z' en lesquels $\log |f(z')| > h\operatorname{V}(2r_m)$ forment des arcs $\Gamma(r)$ dont la somme des longueurs est au moins $2\pi hr/(1-h)$. Si z' est un tel point et si f(z) ne prend pas les valeurs zéro et un dans le cercle $|z-z'| < \hat{c}$, le théorème de Schottky montre que

$$\left| \frac{\log |f(z)|}{\log |f(z')|} - \mathbf{1} \right| < \varepsilon + \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{V}(2r_{\vec{m}})}$$

pour $|z-z'| < \varepsilon k \delta$, k > 0. Prenons sur les arcs $\Gamma(r)$ des points z' distants les uns des autres de 2δ au moins, et opérons ainsi pour des r appartenant à l'intervalle r_m , $2r_m$, et distants de 2δ au moins. Le nombre des points z' sera supérieur à $\pi h r_m^2/4 \delta^2 (1-h)$, l'un des cercles correspondants ne contiendra ni zéro ni un de f(z) si

$$\frac{\pi h r_m^2}{4\delta^2(1-h)} > 2\operatorname{HV}(r_m).$$

⁽¹⁾ Proc. Edinburgh Math. Soc., 2, 1930, p. 111; Quart. J. of Math., 2, 1931, p. 252; J. London Math. Soc., 8, 1933, p. 20; Proc. London Math. Soc., 37, 1933, p. 384.

Par suite:

Il existe deux nombres positifs h(z) et $\tau_i(z)$ et une suite de points z_m , m = 1, 2, ..., pour lesquels

$$\log |f(z_m)| > h(\rho) V(r'_m), \quad \lim_{m \to \infty} (|z_m| = r'_m) = \infty,$$

tels que, pour tout $\varepsilon_m < 1$, on ait

(1)
$$1 - \varepsilon_m - \frac{\Lambda}{V(r'_m)} < \frac{\log|f(z)|}{\log|f(z_m)|} < 1 + \varepsilon_m + \frac{\Lambda}{V(r'_m)}$$

si

$$|z-\dot{z_m}| < \varepsilon_m \, \eta(\rho) \frac{r_m'}{\sqrt{V(r_m')}}.$$

Le résultat est précis aux valeurs de $h(\rho)$ et $\eta(\rho)$ près, puisqu'il est loisible de construire des fonctions dont la distribution des zéros est homogène dans chaque couronne. Il est clair aussi que l'on peut dans l'énoncé remplacer V(r) par $\log M(r)$, ce qui introduit d'ailleurs une certaine imprécision dans le cas des croissances irrégulières.

Supposons maintenant que f(z) soit méromorphe, soient T(r, f) sa fonction caractéristique et $\rho(r)$ un ordre précisé L, on a encore

$$\overline{\lim}_{r=\infty} \frac{\mathrm{T}(r,f)}{\mathrm{V}(r)} = \mathrm{I}, \quad \mathrm{V}(r) = r^{\rho(r)}.$$

M(r, f) désignant toujours le maximum de |f(z)|; on a, d'après un résultat de M. R. Nevanlinna,

$$\frac{1}{r} \int_0^r \log \mathbf{M}(t, f) \, dt < \mathbf{H}(\rho) \, \mathbf{V}(r);$$

les intervalles compris entre R et 2R en lesquels

$$\log M(r, f) < 8 H(\rho) V(2R)$$

ont donc une longueur totale au moins égale à R/2. Supposons que les pôles aient un défaut positif, ce qui revient à dire que

$$\lim_{r \to \infty} \frac{m(r, f)}{\mathrm{T}(r, f)} > 0.$$

On peut procéder comme ci-dessus, en partant d'une valeur r_m pour laquelle $T(r_m, f) > V(r_m)/2$; mais on exclut de la couronne r_m , $2r_m$ les couronnes où (3) n'a pas lieu avec $R = r_m$ et l'on choisit δ pour que le

nombre des cercles $|z-z'| < \delta$ soit supérieur à $3 \, \mathrm{HV}(2 \, r_m)$; l'un de ces cercles ne contiendra ni pôle, ni zéro, ni un, de f(z), et le théorème de Schettky s'appliquera. L'énoncé donné reste donc valable pour une fonction méromorphe dont les pôles ont un défaut positif, la seule différence étant que $h(\rho)$ et $r_i(\rho)$ seront fonctions de ρ et du défaut, et que l'on devra ajouter que $\log |f(z_m)|$ est inférieur à $V(r'_m)/h'$ (1).

En diminuant le second membre de (2), on augmenté le nombre des cercles où (1) est vérifié; en multipliant le second membre de (2) par un nombre tendant vers zéro avec 1/m, (1) sera vérifiée avec ε_m fixe, dans des cercles dont la densité superficielle circulaire aura une limite supérieure positive.

Le cas de l'ordre infini se traite de même en introduisant l'ordre de K. L. Hiong et donne la précision que comporte cet ordre.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur l'emploi des nombres hypercomplexes pour établir les équations d'une mécanique ondulatoire relativiste. Note (2) de M. JEAN ROUBAUD-VALETTE, présentée par M. Louis de Broglie.

Prenons un espace à cinq dimensions : x_1, x_2, x_3 coordonnées de position, $x_4 \equiv ict$, où t est le temps; enfin ξ coordonnée conjuguée de m_0c , où m_0 est la masse propre de l'électron.

Prenons un système de nombres hypercomplexes de base : Γ_4 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 tels que

$$\Gamma_i \Gamma_J + \Gamma_J \Gamma_i = -2 \partial_{iJ}$$
.

Prenons l'opérateur $N = \Sigma \Gamma_i \Pi_i$, où $\Pi_i = -h/2\pi_i \ \partial/\partial x_i + e \ A_i/c$ définissons l'opérateur conjugué de N: soit $N = \Sigma \Pi_i \Gamma_i$.

N opère à droite, *N opère à gauche.

Supposons tout d'abord le champ électromagnétique nul : alors

$${}^*\!\mathrm{N}\,\mathrm{N}\!=\!-\!\sum_{i}^{z}\Pi_i^2\!=\!\frac{h^2}{4\pi^2}\!\left(\!\frac{\partial^2}{\partial x_4^2}\!+\!\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\!+\!\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\!+\!\frac{\partial^2}{\partial x_4^2}\!+\!\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\!\right)\!\cdot\!$$

En passant aux quantités conjuguées des coordonnées, *NN exprime :

$$i\frac{W^2}{c^2} = m_0^2 c^2 + P_x^2 + P_y^2 + P_z^2;$$

⁽¹⁾ Comparer au résultat de M. Macintyre, *Proc. London Math. Soc.*, 39, 1935, p. 282.

⁽²⁾ Séance du 28 décembre 1936.

c'est la forme classique de l'expression hamiltonienne de l'énergie : d'où N est l'opérateur hamiltonien.

En écrivant $N\psi = 0$, on obtient, en séparant les composantes, 32 équations du type Neumann.

En itérant : $NN\psi = o$ devient

$$+rac{h^2}{4\pi^2}\Big(\Box+rac{\partial^2}{\partial\zeta^2}\Big)\Psi{=}{
m o},$$

où 🗆 est le d'Alambertien.

Écrivons que $\partial^2 \psi / \partial \zeta^2 = -4 \pi^2 / h^2 m_0^2 c^2 \psi$, puisque ζ est la variable conjuguée de $m_0 c$, nous retrouvons l'équation de Gordon

$$\Box \psi = \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 \psi,$$

d'où chaque ψ_i a pour expression

$$\mathbf{A}_{i}e^{-\frac{2\pi i}{\mathbf{R}}\left[\frac{\hbar w}{c}x_{b}+x_{f}\mathbf{P}x_{1}+x_{5}\mathbf{P}x_{2}+x_{5}\mathbf{P}x_{5}+\xi m_{0}c\right]}\bullet$$

Appelons Φ la forme « conjuguée » de ψ; sur Φ opère *N.

On a $N\psi = 0$ et Φ^*N , en multipliant $N\psi = 0$, à gauche, par $\Phi\Gamma$ et $\Phi^*N = 0$, à droite, par $\Gamma\psi$ on obtient

(1)
$$-\frac{h}{2\pi l}\sum_{i}^{b}\frac{\partial\left(\Phi\Gamma\Gamma_{K}\psi\right)}{\partial x_{K}}=0, \quad \text{où} \quad \Phi\rightarrow\nabla\leftarrow\Psi=0.$$

Prenons comme densité de probabilité $\rho U_i = \Phi \Gamma \Gamma_i \Psi$; l'équation (1) montre que $\int \Phi d\tau \Psi$ est nulle pour l'ensemble de l'hypersurface, ce qui donne une équation de conservation.

En développant (1) on a d'ailleurs

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho \xi)}{\partial \xi} \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{d\xi}{\partial t}.$$

Dans le cas où existe un champ électromagnétique, on a

$$\mathbf{N}^{\star}\mathbf{N} = -\mathbf{\Sigma}\mathbf{H}_{t}^{2} + \sum_{i:} \mathbf{\Gamma}_{i}\mathbf{\Gamma}_{\mathbf{J}} \frac{e}{c} (\mathbf{I}\mathbf{I}_{t}\mathbf{A}_{\mathbf{J}} - \mathbf{I}\mathbf{I}_{\mathbf{J}}\mathbf{A}_{t}).$$

Aux termes Π_i^2 correspondant aux forces d'inertie et de Lorentz, s'ajoutent les termes $e/c(\Pi_i A_j - \Pi_j A_i)$ que nous écrirons $-h/2\pi i \mathcal{F}_{ij}$.

En explicitant : $\mathcal{F}_{+2} = Hz$, etc. (\hat{H} champ magnétique), $\mathcal{F}_{+4} = -ihx$,

etc. (h champ électrique) avec de plus, des termes $\mathcal{F}_i^5 = \partial A_s / \partial x_i - \partial A_i / \partial \xi$, qui disparaissent si les A_i sont indépendants de ξ et si $A_5 \equiv 0$.

On a donc

*NN =
$$-\sum_{\mathbf{K}=1}^{5} \Pi_{\mathbf{K}}^{2} - \frac{h}{2\pi i} \frac{e}{e} [(\Gamma_{1}\Gamma_{2}H_{\varepsilon} + \ldots) - i(\Gamma_{1}\Gamma_{4}h_{x} + \ldots) + (\Gamma_{1}\Gamma_{4}\mathcal{F}_{15} + \ldots)].$$

ce qui généralise la forme de Dirac-Neumann.

Cherchons des intégrales premières, grandeurs I telles que NI — IN = 0. Essayons

 $\mathbf{M}_{\mathbf{J}\mathbf{K}} = x_{\mathbf{J}} \mathbf{\Pi}_{\mathbf{K}} - x_{\mathbf{K}} \mathbf{\Pi}_{\mathbf{J}}.$

On a donc une intégrale première en ajoutant à M_{JK} la grandeur

$$S_{JK} = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi i} \Gamma_J \Gamma_K.$$

S est l'opérateur Spin dans l'hyperespace.

N étant l'hamiltonien généralisé, prenons le vecteur « coordonnées »

$$\dot{\hat{\mathbf{X}}} = \mathbf{\Sigma} \mathbf{\Gamma}_i x_i$$
.

Prenons NX, N opère à droite; et X*N, N opère à gauche

$$\begin{split} \mathbf{N} \overset{\star}{\mathbf{X}} &= 5 \frac{h}{2\pi i} + \sum_{i,\mathbf{I}} \Gamma_i \Gamma_{\mathbf{J}} (\mathbf{I} \mathbf{I}_t x_{\mathbf{J}}) \qquad (i \neq \mathbf{J}), \\ \overset{\star}{\mathbf{X}} \overset{\star}{\mathbf{N}} &= 5 \frac{h}{2\pi i} + \sum_{i,\mathbf{I}} \Gamma_{\mathbf{J}} \Gamma_i (\mathbf{I} \mathbf{I}_t x_{\mathbf{J}}), \end{split}$$

d'où

(2)
$$N\vec{X} + \vec{X} N = io \frac{h}{2\pi i},$$

(2) exprime que

$$\Delta \stackrel{\Rightarrow}{P} \Delta \stackrel{\Rightarrow}{X} = 5 \frac{h}{2\pi}$$

relation moins restrictive que celle d'Heisemberg.

ÉLECTRICITÉ. — Conductibilité électrique de l'air dans une mine de potasse de Catalogne. Note (¹) de M. C. Dauzère, présentée par M. Charles Camichel.

La radioactivité du potassium est incomparablement plus faible que celle du radium et de ses congénères; néanmoins, comme le potassium est très abondamment répandu dans la nature, comme il entre, en particulier, dans la composition des granites, qui en contiennent de 2 à 6 pour 100, on peut se demander si la forte ionisation de l'air au-dessus des roches granitiques, et l'attraction de la foudre qui en résulte, n'ont pas pour cause la présence du potassium en grande masse.

Nous avons cherché à résondre la question en mesurant la conductibilité électrique de l'air dans une mine de potasse, comme l'avaient fait autrefois Elster et Geitel (²). Nous avons opéré dans une mine située à Sallent (Bassin de Cardona, Catalogne). Le 15 novembre 1935, nous avons fait, avec l'aide des ingénieurs de la mine, des mesures de la conductibilité de l'air dans les galeries de l'exploitation. Ces galeries sont creusées dans le sel gemme à 300^m sous terre; elles coupent de distance en distance les couches inférieures du dépôt salin, riches en sylvinite (K Cl, Na Cl) et en carnallite (Mg Cl², 2K Cl, 6H³O). La sylvinite seule est exploitée à Sallent; le minerai extrait de la mine renferme 33 pour 100 de K Cl, correspondant à une teneur en K métallique de 17 pour 100.

Nous nous sommes servi de l'appareil très portatif d'Elster et Geitel modifié par nous (3). Nos mesures ont été faites dans les galeries de mines à la traversée des couches potassiques; nous avons opéré ensuite à l'air libre sur le sol naturel, au pied de la montagne (calcaires et marnes éocènes, recouverts de terre végétale) et sur des crassiers contenant encore de 1 à 3 pour 100 de potassium (richesse de même ordre de grandeur que celle des granites). Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau suivant, dans lequel λ et λ' représentent respectivement les conductibilités pour les ions positifs et négatifs, exprimées en unités électrostatiques C. G. S.:

⁽¹⁾ Séance du 14 décembre 1936.

⁽²⁾ Phys. Zeits., 6, 1906, p. 733 et 11, 1910, p. 275.

^(*) Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, 132, octobre 1933, p. 509.

Lieux où ont été faites les mesures.	$^{\cdot}$ $\lambda \times 10^4$.	$\lambda' \times 10^4$.	$(\lambda + \lambda').104$	λ/λ'.
Dans une galerie d'extraction de sylvinite.	0,20	0,18	0,38	1,11
Dans une galerie abandonnée (sylvinite)	0,27	0,31	0,58	0,87
Dans une galerie de passage (carnallite)	0,38	0,32	0,70	1,19
A l'air libre, sur le sol naturel	1,68	1,86	3,54	0,90
Sur un crassier à 1 pour 100 de K	1,31	1,28	2,59	1,02
Sur un crassier à 3 pour 100 de K	1,57	1,30	2,87	1,21

La faible valeur de la conductibilité électrique de l'air dans la mine est remarquable; il faut l'attribuer, croyons-nous, aux travaux d'exploitation qui donnent des poussières, et surtout à la ventilation, qui mélange l'air ionisé des couches potassiques fort peu étendues avec l'air très peu ionisé du reste de la mine.

L'influence du potassium sur l'ionisation de l'air ne se manifeste nullement dans les expériences précédentes. Cependant on peut se demander si des concentrations plus grandes ne permettraient pas de la mettre en évidence. C'est ce que nous avons recherché, le 2 mai 1936, dans une nouvelle visite à Sallent. Nous n'avons pu descendre cette fois dans la mine où le travail était arrêté; mais avec l'assistance de M. Casas, ingénieur-chimiste, nous avons mesuré la conductibilité électrique de l'air dans de vastes magasins, qui contenaient plusieurs milliers de tonnes de sel broyé, partagé en deux tas, dont les teneurs en K Cl étaient respectivement de 32 et 80 pour 100, qui correspondent à 17 et 42 pour 100 de K métallique.

Nous avons opéré près de chacun de ces tas, puis au-dessus des cuves pleines de solution saturée, où le sel est enrichi par dissolution fractionnée, et enfin, nous avons fait une mesure à l'extérieur des bâtiments à l'air libre. Ces mesures ont donné les résultats suivants :

Lieux où ont été faites les mesures.	λ.104.	λ'.104.	$(\lambda + \lambda').10^4$.	$\frac{\lambda}{\lambda'}$.
Près du tas à 32 pour 100 KCl	2,45	2,62	5,07	0,93
Près du tas à 80 pour 100 KCl	5,50	5,69	11,19	0,97
Au-dessus d'une cuve à concentration	1,18	1,66	2,84	0,71
A l'air libre	1,23	1,07	2,30	1, 15

L'influence du potassium dans ces résultats est évidente, mais de pareilles teneurs n'existent pas dans les roches communes. En définitive, il ne semble pas que le potassium agisse d'une manière efficace pour augmenter l'ionisation de l'air au-dessus des roches granitiques.

PHYSIQUE. — Une méthode expérimentale pour trouver les erreurs de détermination de la grandeur d'un objet par le microscope. Note (1) de M. Félix Ehrenhaft.

Jusqu'à présent il était impossible de déterminer par l'expérience les erreurs dues à la diffraction dans la mesure de petits objets avec le microscope.

Il est nécessaire de résoudre le problème pour la détermination expérimentale de la mobilité de petites sphères dans un gaz (²). Des mesures avec des objectifs de très grande ouverture numérique (1,6), ou plutôt avec de la lumière ultraviolette (ouv. num. rectif. 2,5) sont, comme on sait, le procédé le plus efficacement utilisé. Toutefois, il reste des doutes quant à l'exactitude de la mesure si les dimensions de l'objet ne sont pas grandes en comparaison de la longueur d'onde lumineuse. A l'aide de la méthode suivante, il est possible de déterminer la valeur de l'erreur due à la diffraction et de cette manière la grandeur exacte d'objets très petits.

Les rayons de deux particules parfaitement sphériques, de la même substance et de la même grandeur, sont mesurés isolément; les particules peuvent être microphotographiées avec de la lumière ultraviolette et les photographies mesurées. l'uis les sphères sont rapprochées, par une manipulation que j'ai étudiée en commun avec M. Bibl, de telle sorte qu'elles se touchent. Si les images, observées directement à l'aide de l'œil ou enregistrées sur la plaque photographique, sont agrandies par la diffraction, les images des sphères rapprochées empiéteront l'une sur l'autre au voisinage du point de contact.

On utilise l'image des sphères rapprochées de la manière suivante : on mesure les diamètres perpendiculaires à la ligne des centres, pour constater que ces diamètres n'ont pas été changés par la manipulation. Puis on mesure la somme des diamètres dans la direction de la ligne des centres. Si les images empiètent l'une sur l'autre, cette somme sera plus petite que la somme des diamètres mesurés perpendiculairement à la ligne des centres. Cette différence permet de déterminer d'une manière simple l'erreur de mesure microscopique des images d'une particule seule, pour

⁽¹⁾ Séance du 14 décembre 1936.

⁽²⁾ F. EHRENHAFT, Comptes rendus, 203, 1936, p. 850.

chaque optique et chaque observateur. Je poursuis actuellement avec mes collaborateurs W. Bibl, A. Lustig, E. Reeger et P. Selner des recherches en vue de déterminer la grandeur exacte de particules de rayons différents et l'erreur de mesure avec le microscope. La microphotométrie des photographies de particules seules et rapprochées aide également ces recherches.

CHIMIE PHYSIQUE. — Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de solutions d'alcools dans l'éther ou le dioxane; formation d'oxoniums.

Note (1) de M. René Freymann présentée par M. Aimé Cotton.

De nombreuses études chimiques ont conduit à admettre la formation de composés dits oxoniums dans certains mélanges ou certaines réactions; l'effet Raman a déjà fourni d'utiles indications à ce sujet (²). Nous allons montrer que les spectres d'absorption dans le proche infrarouge permettent également l'étude de la formation des oxoniums.

Nous avons signalé précédemment (3) que, lorsqu'on dilue des alcools ou phénols dans le tétrachlorure de carbone ou le benzène, l'intensité de la bande (OH) de o¹¹, 96 augmente; ce phénomène est lié à la destruction des associations moléculaires. Par contre, comme le montre la figure 1, pour une même concentration, la bande (OH) a complètement disparu pour les solutions dans l'éther [ou le dioxane (4)] alors qu'elle est très intense pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

La disparition de la bande (OH) est totale dans les cas suivants: alcool butylique (20 pour 100 en volume), alcool benzylique (20 pour 100), phénol (solution normale), résorcine (solution normale). Pour l'orthochlorophénol (20 pour 100), la pyrocatéchine (solution normale) le pyrogallol (solution normale) qui présentent deux bandes (OH), la composante de 0¹¹, 96 disparaît, celle de 0¹², 99 est extrêmement affaiblie. Les solutions d'eau dans le dioxane montrent une diminution importante de l'intensité de la bande (OII) mais non une disparition totale (un groupement OH de H—O—H doit rester libre).

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ G. Briegleb et W. Lauppe, Z. für Phys. Chim., 28 B, 1935, p. 154.

⁽³⁾ Ann. Phys., 20, 1933, p. 243.

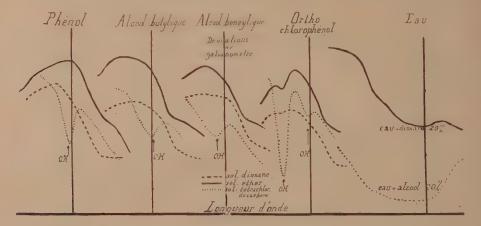
^(*) Nous avons noté pour le dioxane pur une bande à 9425 Å que Naherniac avait déjà observée pour l'éther; cette bande semble liée à la présence de la liaison CH² – O CH².

Ces résultats ne peuvent être interprétés que par la formation d'un composé oxonium entre l'éther ou le dioxane et l'alcool.

$$\frac{-CH^2}{CH^2}(0,...\bullet...H...\bullet...0-R.$$

Une étude quantitative permettra vraisemblablement de déterminer si une ou deux molécules d'alcool sont fixées sur l'éther.

Cette formation d'oxonium et la disparition concomitante de la bande (OH) doivent être rapprochées du phénomène de chélation décelé par l'infrarouge pour l'aldéhyde



salicylique par exemple (1), (2). Ce phénomène se produirait ici entre des molécules différentes et non plus entre les groupements = O et OH de la même molécule. Ce rapprochement nous conduit à interpréter la formation de composés oxoniams par la même hypothèse des liaisons monoélectroniques qui a été utilisée à propos du phénomène de chélation (2). Notons également, dans un ordre d'idées voisin, que cette même hypothèse pourrait également s'appliquer à l'existence des phénomènes d'associations moléculaires. Comme la théorie de Sidgwick à laquelle elle s'oppose, l'hypothèse de la liaison monoélectrique (liaison intermédiaire entre la covalence et l'électrovalence), pourrait donc rendre compte d'un ensemble de faits en apparence très différents.

Signalons également, sous toutes réserves, que certains cas de dissolution dans l'eau se produisent peut-être suivant un mécanisme analogue à celui invoqué pour l'éther ou le dioxane.

⁽⁴⁾ G. E. HILBERT, O. R. WULF, S. B. HENDRICKS, U. LIDDEL, J. Ame. Chem. Soc., 58, 1936, p. 548.

⁽²⁾ M. et R. Freymann, Comptes rendus, 202, 1936, p. 1850; Journ. Phys., 7, 1936, p. 506.

Outre les conclusions théoriques précédentes, ces expériences montrent que le dioxane, fréquemment employé comme solvant dans des mesures d'absorption, de constante diélectrique, etc. ne doit être utilisé que sous toutes réserves: le pouvoir dissolvant du tétrachlorure de carbone (ou du benzène) et celui du dioxane semblent d'origine différente.

Nota. — L'acétone se comporte comme l'éther ou le dioxane : les solutions d'alcool butylique (20 pour 100), d'alcool benzylique (20 pour 100) ou de phénol ne montrent pas la bande (OH).

CHIMIE PHYSIQUE. — Essai d'une systématique de la synérèse. Note (¹) de M. WILFRIED HELLER, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous voudrions définir la synérèse comme le phénomène d'une séparation spontanée d'un système colloïdal initialement homogène en deux phases, dont l'une est un gel cohérent et unique et l'autre une liqueur. La définition classique prévoit plutôt que le système initial soit exclusivement un gel.

Nos expériences, que nous décrirons ailleurs, nous ont conduit à distinguer trois sortes de synérèse :

1° Synérèse par dégonflement. — Le gel dont on part est constitué par des particules hydrophiles dont la déshydratation, isotherme ou non, produit la formation de la phase liquide. Il y a isothermie si la déshydratation provient des altérations postérieures de l'équilibre d'hydratation établi pour la température donnée (par grossissement, cristallisation, etc., des particules). Il y a seulement isothermie apparente si la synérèse évolue bien à une température constante, mais si le système se trouvait préalablement à une autre température. Elle est alors dominée par l'établissement, toujours très lent, du nouvel équilibre thermique d'hydratation. Il peut se présenter le cas plutôt exceptionnel où le gel dont on part est thixotrope. La synérèse peut être déterminée alors en même temps par une déshydratation et par une des autres causes qui la provoquent.

2º Synérèse par agrégation. — Ici le système dont on part est un sol disposé à la formation de géloïdes (²). (La définition classique n'engloberait donc pas ce cas.) Il se peut que le nombre ou la masse des géloïdes évoluant

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ Voir Comptes rendus, 202, 1936, p. 61.

dans un sol restent trop restreints pour que, par leur fusion. il puisse s'y former un réseau gélique. Si, dans un tel cas le poids spécifique des géloïdes ne diffère guère de celui du milieu ou si ce dernier est très visqueux, on obtiendra une émulsion de gels minuscules isolés (coacervation), c'est-àdire une synérèse incomplète. Si au contraire les géloïdes peuvent obéir à la gravitation, ils pourront en se concentrant dans les parties inférieures des sols finir par y former un réseau local. Ainsi on obtiendra au-dessous d'un sol résiduel un gel sous forme de dépôt et qui, en raison de la densité restreinte du réseau, est liquéfiable. Ce qui se passe sous l'influence de la gravitation, peut se faire plus vite sous l'action de la force centrifuge (loc. cit.). Ici, même les sols disposés à se transformer entièrement en gels deviennent synérétiques, puisque les géloïdes évoluants se trouvent entraînés avant de pouvoir s'agréger dans les parties supérieures des sols. Cette synérèse artificielle peut évidemment conduire aux gels permanents. La synérèse par agrégation est un processus isotherme. Mais il peut, pour être réalisable, exiger des températures favorables, comme d'ailleurs la variation sol-gel isotherme en général.

3º Synérèse par contraction. — Ici le système dont on part et le corps synérétique final sont des gels uniformes et liquéfiables à réseau de géloïdes. Ce réseau une fois établi continue à évoluer en se solidifiant et devenant plus dense. [Cela résulte par exemple de la différence existant entre le temps de solidification réversible 3 et le temps critique 7 de la solidification irréversible de certains sols (1).] Cette solidification ultérieure du réseau semble être accompagnée d'une tendance croissante à sa contraction. Cela est indiqué au moins par l'apparition possible d'une anisotropie spontanée dans des sols solidifiés et transparents et où l'axe optique coïncide avec l'axe des récipients cylindriques (2). Si la tendance à une contraction arrive à l'emporter sur ces tensions apparentes (établies entre le centre du gel et la surface gel/verre), le gel se contractera en faisant sortir mécaniquement du sol résiduel enfermé dans les lacunes du réseau et en produisant ainsi le phénomène de synérèse. Si la densité du réseau était dès le début uniforme, la contraction sera symétrique. Cela peut alors expliquer le fait connu que les gels synérétiques peuvent parfois reproduire en petit la forme du gel initial (3). Si, au contraire, il y avait, avant

⁽¹⁾ Comptes rendus, 202, 1936, p. 1507.

⁽²⁾ W. Heller, Koll. Zeitschr., 50, 1930, p. 125.

⁽²⁾ Voir S. LIEPATOFF, Koll. Zeitschr., 47, 1928, p. 21.

la solidification du gel initial une certaine sédimentation des géloïdes, la contraction se fera assymétriquement et vers la partie inférieure et plus solide du gel, ce qui conduit de préférence aux gels synérétiques remplissant uniformément le fond du récipient.

Il se peut que le réseau établi à travers un sol entier soit trop souple pour pouvoir lui donner l'aspect d'un gel. Il peut en être ainsi même pour le réseau contracté. Cela peut donner l'impression que le corps synérétique soit parfois plutôt un sol (Jacoby)('). Mais le fait qu'à la suite d'une action mécanique très légère le « sol » peut se briser en morceaux (Jacoby) montre qu'il ne peut pas s'agir d'un sol proprement dit, c'est-à-dire d'un système à particules indépendantes. Cela semble être évident surtout dans le cas où le corps synérétique reproduit la forme du système initial. Ce qui semble seul être utile ici sera de parler plutôt d'une synérèse imparfaite puisque le réseau n'arrive pas à donner au corps synérétique la consistance d'un gel typique. Quant aux pellicules formées parfois autour de ces gels synérétiques imparfaits (Jacoby), on pourra les expliquer par une réaction ou une coagulation interfaciale postérieure à la séparation des phases.

Réversibilité des synérèses. — La synérèse isotherme des gels liquéfiables est réversible si lors de sa première apparition les particules colloïdales n'évoluent plus dans la direction d'une coagulation ou d'une cristallisation macroscopique. Les conditions d'une réversibilité isotherme sont donc les mèmes pour la synérèse et la thixotropie; en fait ces phénomènes ne se distinguent que par la concentration du colloïde du système initial et laquelle détermine ceteris paribus la concentration des géloïdes. D'autre part la synérèse irréversible est le pendant de la thixolabilité [variation isotherme gel \rightarrow (sol, suspension) irréversible | des systèmes plus concentrés. L'imperfection de plus en plus croissante du réseau des gels thixolabiles conduit cependant encore à ce que la synérèse irréversible est en mème temps un stade intermédiaire entre la thixolabilité d'une part et la coagulation ou la cristallisation macroscopique d'autre part.

⁽¹⁾ Koll. Zeitschr., 48, 1929, p. 171.

CHIMIE PHYSIQUE. — Relations entre les indices de choc, le craquage, l'oxydation des carbures d'hydrogène et ses effets thermiques. Note (†) de M^{III} SUZANNE ESTRADÈRE, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour établir quelques relations entre ces divers phénomènes nous avons successivement oxydé et craqué, dans des conditions de temps de contact et de chauffage identiques, des carbures à indices de choc différents.

Les expériences ont été poursuivies dans un dispositif à circulation continue, sous pression normale et à température variable.

Nous donnons ici les diagrammes d'oxydation et de craquage de l'heptane. de l'isooctane (²) et du cyclohexane. Ces diagrammes sont établis en fonction du temps, porté en abscisses. Nous avons porté en ordonnées : les températures (courbes A et A'); la composition pour 100 des gaz en oxyde de carbone; les volumes des gaz issus du craquage (courbe B); les quantités d'eau de brome fixées par centimètre cube de produits condensés (courbe C).

Le courant de chauffage étant constant, la courbe A est la courbe des températures prises à l'intérieur du tube à réaction, l'oxygène circulant seul dans le cas de l'oxydation, et le carbure circulant seul lors du craquage. A' est la courbe des températures prises lorsque le mélange carburé, en voie d'oxydation, circule dans l'appareil.

La surface hachurée comprise entre A et A' est fonction de la chaleur dégagée par la réaction et caractérise la poussée thermique due à un carbure donné. Ces poussées débutent à une température (point P) qui dépend du carbure; leur intensité (I), définie à un instant quelconque par la différence des ordonnées de A et A', a des modes d'évolution différents qui sont caractéristiques de la série à laquelle appartient un carbure.

La TTR (3) est la température à partir de laquelle l'oxydation s'accélère rapidement. La TTR ne coïncide pas avec le point P.

Une première étude (*), poursuivie dans un appareil en verre pyrex, nous a permis d'établir une relation approximativement linéaire entre

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ Il s'agit en réalité du 2.2.4-triméthyl-pentane.

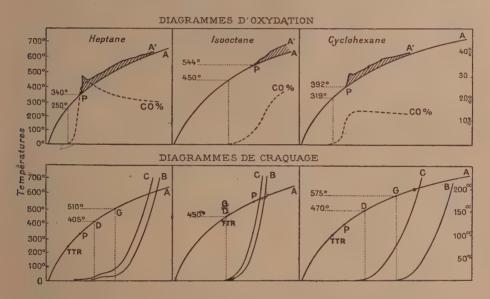
⁽²⁾ S. Estradere. Oxydation des varbures d'hydrogène et ses rapports avec la détonation dans les moteurs (Thèse, Paris, 1934).

⁽⁴⁾ Comptes rendus, 202, 1936, p. 217.

les points P de certains carbures et leurs indices de choc. Une nouvelle série d'expériences (') menées dans un dispositif en acier, nous a montré que cette relation linéaire n'est rigoureusement vraie que pour les paraffines n. et qu'une relation générale entre indices de choc et effets thermiques ne peut être établie qu'en tenant compte de (I).

L'étude du craquage nous a récemment permis d'établir que :

a. Un cyclane moyennement détonant est plus résistant au craquage qu'une paraffine linéaire très détonante; b. par contre une paraffine ramifiée, très peu détonante, se craque au moins aussi facilement que son homologue linéaire très détonant; c. dans les mêmes conditions le benzène non détonant ne se craque pas.



D'autre part la comparaison des diagrammes de craquage et d'oxydation nous a permis d'établir les faits suivants :

a. L'oxydation précède considérablement le craquage des paraffines linéaires, des cyclanes et du benzène. L'oxydation et le craquage des paraffines ramifiées sont au contraire simultanés

L'oxydation ainsi pratiquement indépendante du craquage dans le cas des paraffines linéaires, des cyclanes et du benzène, lui est au contraire si intimement liée pour les paraffines ramifiées, qu'il semble que dans ce cas les produits de craquage sont

⁽¹⁾ Publ. sc. et techn. Ministère de l'Air. Étude thermique de l'oxydation (sous presse).

peut-être plus oxydables que la molécule initiale, à l'inverse de ce qui aurait lieu pour les autres carbures.

b. Les phénomenes thermiques précèdent le craquage des paraffines linéaires et des cyclanes. Ils lui succèdent au contraire pour les paraffines ramifiées. (Le benzène ne présente pas de phénomènes thermiques comparables à ceux des autres carbures.)

c. A l'apparition du craquage, entre 500 et 600°, correspond une diminution de l'intensité des poussées thermiques des paraffines linéaires et des cyclanes. Les poussées thermiques évoluent au contraire en même temps et dans le même sens que le craquage pour les paraffines ramifiées.

Lorsqu'on a cherché à lier le craquage aux indices d'octane, l'isooctane a fait exception à la relation linéaire approchée qu'on avait établie pour d'autres types de carbures. Nos expériences montrant qu'il n'y a aucun lien direct entre le craquage et l'aptitude à la détonation des carbures appartenant à des séries différentes, on peut estimer qu'il ne faut pas poursuivre dans cette voie la recherche d'une nouvelle caractéristique du choc.

Cependant, nos expériences montrant aussi que le craquage a une influence sur les phénomènes thermiques qui accompagnent l'oxydation, on peut conclure que le craquage doit être considéré en tant qu'il entraîne à un moment donné une modification du processus d'oxydation.

Il semble finalement qu'on puisse trouver, dans l'étude expérimentale des effets thermiques accompagnant l'oxydation, les éléments de la détermination d'un nouvel indice caractéristique de l'aptitude des carbures à l'oxydation.

PHYSICOCHIMIE. — Influence des éléments d'addition de l'acier sur l'absorption d'azote par fusion à l'arc. Note (1) de MM. Albert Portevin et DIRAN SÉFÉRIAN, transmise par M. Charles Fabry.

Le mécanisme de l'absorption d'azote par le fer commercialement pur, par fusion à l'arc, a été exposé (°). Le nitrure de fer ainsi formé agit non sculement sur les propriétés caractérisant la capacité de déformation (allongement-et résilience), mais aussi sur le durcissement structural (°).

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ Comptes rendus, 199, 1934; p, 1613.

⁽³⁾ D. SEFERIAN, Thèse (Paris, 1935); A. PORTEVIN et D. SEFERIAN, Rev. Mét., 33, 1936, p. 705.

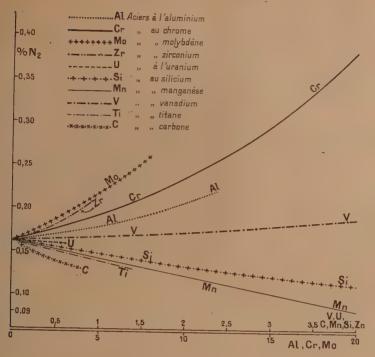
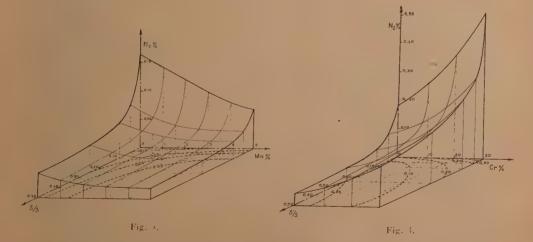


Fig. 1.



C. R., 1937, 1° Semestre. (T. 204, N° 1.)

Les facteurs intervenant pour diminuer l'absorption d'azote par le fer sont :

1º la dilution de l'azote par l'hydrogène;

2° le diamètre de l'enrobage de l'électrode.

L'influence du premier facteur a été étudiée par ailleurs (loc. cit.).

Le second facteur également étudié (loc. cit.) ne donne souvent qu'une solution imparfaite; on atteint rapidement une limite pour la concentration en azote, pour une composition donnée de l'enrobage. Par exemple, pour l'enrobage dit « neutre » formé d'un mélange de feldspath et d'oxyde de fer (47 pour 100, Fe²O³; 40 pour 100, SiO²; 8 pour 100, Al²O³); cette limite se situe vers 0,04 pour 100, concentration relativement dangereuse.

Pour pousser plus loin la dénitruration, nous avons pensé agir par des additions d'éléments spéciaux, soit dans le métal de l'électrode, soit dans l'enrobage.

Dans cette Note nous résumons les résultats obtenus par des additions, dans le métal de l'électrode, d'un certain nombre d'éléments : C, Mn, Si; Al, Cr, Mo, Ti, V, Zr, U.

Des alliages aussi purs que possible ont été obtenus par fusion au four électrique du fer de Suède et de ferro-alliages riches en ces métaux spéciaux. Des électrodes sous forme de fil nu, à diverses teneurs en éléments, ont été fondues à l'arc, dans des conditions d'excitation et de polarité identiques. D'autres aciers au C, Mn, Si, Cr ont été également étudiés sous forme d'électrodes engobées avec l'enrobage du type neutre indiqué plus haut.

Ces essais permettent de tirer les conclusions suivantes : les éléments courants de l'acier C, Mn, Si tendent à diminuer l'absorption (fig. 1). Les surfaces d'absorption (fig. 2 et 3) montrent l'influence simultanée de l'élément d'addition Mn (fig. 2) et Cr (fig. 3) et du diamètre de l'enrobage S'/S (S' surface de l'enrobage, S surface de l'âme de l'électrode).

Les éléments spéciaux étudiés tendent au contraire à augmenter cette absorption (fig. 1) sauf le Ti; les éléments qui agissent le plus énergiquement sont le Mo, le Zr et le Cr.

Les observations micrographiques permettent l'identification de quelques nitrures spéciaux : le nitrure de titane TiN, de couleur jaune laiton; le nitrure de zirconium ZrN, rappelant morphologiquement le TiN, de couleur jaune paille; le nitrure de vanadium V.N., gris pâle et d'éclat violacé; le nitrure d'uranium U⁵N², jaune rosé; ils sont tous de forme polyédrique, sauf le U⁵N². Par contre l'absorption d'azote ne fait pas apparaître de nouveaux constituants micrographiques dans d'autres alliages (Cr, Mn, Si, Mo) sauf peut-être pour ceux de l'aluminium.

En particulier, l'étude plus complète des aciers au chrome nous a apporté la solution de l'affinage de la structure des soudures des aciers ferritiques au chrome. La soudure de ces aciers se heurtait en effet, jusqu'à présent, à la structure grossière et à la fragilité de la zone de fusion des assemblages. L'introduction d'azote par fusion à l'arc, affine le grain et le degré d'affinage de la structure croît avec la concentration en azote.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'existence et la stabilité du radical phosphonitrile PN et la synthèse du bichloronitrure de phosphore. Note (1) de MM. Henri Moureu et Georges Wetroff, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons isolé récemment un nitrure de phosphore (PN)'', en partant soit du pentanitrure P^3N^5 (²), soit du pernitrure P^4N^6 (³). L'examen d'ensemble des propriétés de ce composé nous amène à concevoir l'existence d'un groupement PN, d'une grande stabilité chimique, qui doit être le motif d'assemblage du nitrure (PN)'' lui-même, et à essayer d'apporter quelques arguments en faveur de la légitimité de ce point de vue.

Indiquons tout d'abord qu'il existe une analogie frappante entre le groupement PN (que nous désignons sous le nom de *phosphonitrile*) et le radical cyanogène CN.

En effet, la molécule monomère PN, tout comme le radical CN, n'a été décelée que dans l'étincelle électrique (*), où elle présente un spectre de bandes caractéristique. Mais si l'on cherche à l'isoler, par l'un des moyens chimiques signalés plus haut, on ne recueille qu'un composé polymérisé (PN)" amorphe, insoluble dans tous les dissolvants, doué d'une très faible réactivité, possédant par suite des propriétés comparables à celle du paracyanogène et que, par analogie, nous appelons paranitrure de phosphore. Chauffé dans le vide à température convenable (600 à 800°), le paranitrure (PN)" se volatilise très lentement et vient se déposer sans modification apparente sur les parties refroidies de l'appareil. Il semble donc que le paranitrure, comme le paracyanogène dont l'équilibre thermique avec le dicyanogène est connu, puisse donner naissance lui

⁽¹⁾ Séance du 28 janvier 1936.

⁽²⁾ H. MOURBU et P. ROCQUET, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1691.

⁽³⁾ H. Moureu et Wetroff, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1381.

^(*) L. Curry, L. Herzberg et G. Herzberg, Z. f. Phys., 86, 1933, p. 348; Ghosh et Datta, Ibid., 87, 1933, p. 500.

aussi, sous l'action de la chaleur, à une vapeur peu polymérisée, qui subit par condensation le retour à l'état de polymérisation initiale. Cette transformation inverse, très lente dans le cas du $(CN)^2$, serait au contraire très rapide dans le cas de la vapeur issue du paranitrure $(PN)^n$.

L'analogie des groupes PN et CN se poursuit également dans les composés où ils existent à l'état combiné. On connaît en effet un nombre important de substances contenant le radical CN, qui possèdent leurs correspondants porteurs du groupe bivalent PN. On trouvera ci-dessous les plus caractéristiques d'entre eux.

$(PN)^n$	$(CN)^n$	$(OPN)^n$	$[O(CN)^2]^n$
$(\operatorname{Cl}^2\operatorname{PN})^n$	(CICN)"	$(SPN)^n$	$[S(CN)^2]^n$
$(Br^2PN)^n$	$(BrCN)^n$	$[(OH)^2PN]^n$	$(HOCN)^n$
$[(NH^2)^2PN]^n$	(NH2, CN)"	$(R^2.PN)^n$	$(R.CN)^n$

L'individualité du groupement PN étant admise, nous avons cherché à vérifier la conception que nous nous faisons de sa stabilité en l'opposant à une molécule très réactive telle que le chlore. On pouvait s'attendre à une destruction complète des groupes PN avec formation de PCl⁵ et libération d'azote. Il se produit, au contraire, une fixation directe du chlore avec formation de chlorure de phosphonitrile (Cl²PN)³ (bichloronitrure de phosphore), dont la synthèse se trouve ainsi réalisée.

L'expérience est effectuée en partant du paranitrure (PN)ⁿ que l'on soumet à l'action d'un courant de chlore sec. La réaction ne débute que vers 500°, c'est-à-dire dans une zone de température voisine de celle où le paranitrure commence à se dépolymériser, comme il a été dit plus haut. On assiste alors à une véritable combustion avec flamme dans le chlore, tandis que le bichloronitrure de phosphore formé vient se condenser sur les parties froides du tube utilisé. A 500° la réaction est loin d'être totale et, pour qu'elle soit complète, il faut chauffer graduellement jusque vers 800°. Le produit brut contient alors une faible quantité (10 pour 100 environ) de PCl⁵; la majeure partie se trouve constituée par le trimère (Cl²PN)³, ce qui n'exclut pas la présence possible, mais en petites quantités, de termes supérieurs.

Quant au processus de la réaction, il semble plausible d'admettre le suivant :

$$(PN)^{3n} \Leftrightarrow n(PN)^3 \xrightarrow{n \text{ Cl}^2} n(\text{Cl}^2 PN)^3.$$

Remarquons toutefois que le produit final serait identique si la molécule monomère PN intervenait elle-même comme terme intermédiaire. En effet,

à l'encontre des composés issus du radical CN, on n'a jamais pu isoler aucun composé monomère contenant le groupe PN, tous ceux que l'on connaît ayant un degré de polymérisation égal au moins à 3. La cause profonde de cette différence apparaît si l'on considère les liaisons comme se faisant par des doublets d'électrons. Comparons, par exemple, le cas du chlorure de cyanogène à celui du bichloronitrure de phosphore.

Au moment de la formation du chlorure de cyanogène (I), l'atome de carbone accouple un électron non apparié avec l'électron célibataire d'un atome de chlore; il s'entoure ainsi d'un octet et l'édifice est stable. Un mécanisme analogue appliqué au bichloronitrure de phosphore (II) montre qu'ici l'atome de phosphore, primitivement entouré d'un octet dans la molécule PN, acquiert par fixation de chlore une couche extérieure de 10 électrons, et se trouve par suite dans un état excité; il aura donc tendance à revenir à son état normal (III); mais l'édifice devenant de ce fait incomplet, des molécules Cl²PN s'uniront entre elles avec mise en commun d'électrons, et c'est un polymère que l'on isolera.

On voit donc que la formation du trimère (Cl²PN)³ ne permet pas de préjuger avec certitude du mécanisme exact de la réaction qui lui a donné naissance; elle démontre en tout cas la réactivité du groupe PN et permet de prévoir l'obtention analogue d'autres dérivés du phosphonitrile.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les bornylamines. Note (1) de MM. GUSTAVE VAVON et ISRAËL CHILOUET, présentée par M. Robert Lespieau.

Nous avons cherché à déterminer la structure spatiale des deux amines primaires correspondant au camphre, la bornyl et la néobornylamine, comme nous l'avions fait pour les menthylamines (2) en comparant les vitesses de réaction.

⁽¹⁾ Séance du 28 decembre 1936.

⁽²⁾ Comptes rendus, 204, 1936, p. 1526.

La bornylamine se prépare sans difficulté par hydrogénation de l'oxime du camphre avec le sodium et l'alcool.

Il n'en est pas de même de la néobornylamine. Jusqu'ici on n'avait pu l'obtenir que péniblement, et en petite quantité, comme sous-produit de la préparation de son isomère. Plusieurs procédés ont été employés en vue de séparer les deux bases: M. O. Forster et H. Smith (1) passent par les oxamides, W. J. Pope et J. Read (2) par les produits de condensation avec l'oxyméthylène-camphre, J. A. Goodson (3) fait une extraction fractionnée, à l'acide chlorhydrique aqueux, de la solution éthérée du mélange d'amines.

Malgré tout, la préparation de la néobornylamine était restée difficile et laborieuse, surtout par suite de sa faible concentration dans le mélange initial.

On pouvait espérer, d'après les résultats obtenus pour les menthylamines, que l'hydrogénation au noir de platine de l'oxime ou de l'imine du camphre conduirait au but.

En fait l'hydrogénation de l'oxime donne bien un mélange riche en néobornylamine, mais elle exige un platine très actif, l'absorption est lente, et le catalyseur se fatigue vite. Au contraire l'imine en solution acétique s'hydrogène régulièrement, (0¹, 5 à l'heure avec 3⁵ de platine) et donne un mélange à environ 90 pour 100 de néobornylamine qu'on purifie par cristallisation du chlorhydrate dans l'eau. Rendement 65 pour 100.

Voici les constantes de l'amine ainsi obtenue et de ses dérivés. (Ces substances ont comme l'isobornéol un pouvoir rotatoire qui varie beaucoup en fonction de la nature du solvant et de la concentration; un exemple en est donné pour le dérivé formylé pour lequel cette variation est particulièrement forte.) Les pouvoirs rotatoires sont mesurés pour $\lambda = 578$.

Néobornylamine.....
$$F = 186^{\circ}$$
 (n. c.) $[\alpha] = -48^{\circ}$,7 (alcool $c = 0.05$) Chlorhydrate..... $F = 189^{\circ}$ (n. c.) $[\alpha] = -51^{\circ}$,0 (alcool $c = 0.029$) Dérivé formylé..... $F = 73^{\circ}$ $[\alpha] \begin{cases} -46^{\circ}$,7 (chloroforme $c = 0.05$) -19° ,3 (alcool $c = 0.05$)

Mesures de vitesse de réaction. — Elles ont porté, comme pour les menthylamines, sur l'action : a. du bromure de benzyle; b. du bromure de

⁽¹⁾ J. Chem. Soc., 77, 1900, p. 1152.

⁽²⁾ J. Chem. Soc., 103, 1913, p. 444.

⁽³⁾ J. Chem. Soc., 1927, p. 930.

triméthylbenzyle; c. de l'oxalate dibenzylique; d. du pipéronal, et e. sur la saponification du dérivé formylé.

Le tableau ci-dessous donne les temps en minutes nécessaires pour que la réaction soit effectuée au taux de 50 pour 100 :

	a.	b.:	e. · ·	d	e.
Bornylamine	290	85	180	82	· 175
Néobornylamine	35o .	120	- 240 .	120	355

Dans les cinq réactions étudiées c'est donc la néobornylamine qui agit le plus lentement; on doit par suite lui donner la formule où le voisinage de la fonction est le plus encombré c'est-à-dire la formule où NH² est en cis avec le pont, celui-ci étant plus encombrant que le méthyle. L'hydrogénation catalytique de l'oxime et de l'imine en néobornylamine conduit à la même conclusion (loc. cit.).

La néobornylamine est ainsi l'isomère exo, la bornylamine l'isomère endo. Ce sont les structures données respectivement à l'isobornéol et au bornéol par l'un de nous en collaboration avec M. L. Peignier (¹) dans une étude des vitesses d'éthérification de ces alcools, et de saponification de leurs éthers. Elles sont inverses de celles qu'on admettait alors en se basant sur la facilité de déshydratation de l'isobornéol.

Récemment Asahina et Ishidate (°) ont montré que des deux acides $cis \pi$ apobornéol carbonique, et $cis \pi$ apo isobornéol carbonique, seul ce dernier, qui a la structure de l'isobornéol, donne une lactone. Par suite le pont et l'oxhydryle sont en cis dans cet acide et dans l'isobornéol. Ainsi se trouve confirmée la conclusion déduite de l'empêchement stérique.

MINÉRALOGIE. — Sur les caractéristiques des palygorskites. Note (3) de M. Henri Longchambon.

Dix-huit échantillons de ce minéral, de provenances différentes, qui nous avaient fourni des caractéristiques de déshydratation identiques, ont été étudiés par la méthode de diffraction du rayonnement X. Cette étude a été faite avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre dans des conditions diverses relatées ci-dessous:

⁽¹⁾ Bull. Soc. Chim., 4e série, 39, 1926, p. 924.

⁽²⁾ Ber. deutsch. Gesells., 68, 1935, p. 555; 69, 1936, p. 343.

⁽³⁾ Séance du 28 décembre 1936.

1° Dix-sept échantillons examinés à leur état naturel ont fourni des radiogrammes de diffraction de corps cryptocristallins (radiogrammes de poudre) parfaitement nets. Au premier examen tous ces radiogrammes sont identiques et démontrent ainsi l'homogénéité de structure de ces minéraux. Une étude plus précise de ces documents montre, en passant d'un échantillon à l'autre, de légères fluctuations supérieures aux erreurs d'expérience pour certains espacements réticulaires. En considérant arbitrairement les diverses lignes de diffraction comme correspondant à des diffractions de premier ordre, on obtient la série moyenne suivante d'espacements réticulaires comme série caractéristique des minéraux de cette famille:

	10,8 😅 0,15	6,5 ~ 0,15 <u>4</u>	5.55 ± 0.05 5	
Å	$4,35 \pm 0.05$	3,80 ± 0,03	$3,35 \pm 0,03$	3,25 3,10
Int.	8	4 .	. 6	balo
Å	2,70 à 2,55	2,40 ± 0,02	2,32	2,20 ± 0,02
Int	8	3	3 .	4
Å	1,86 ± 0,02	1,74 ± 0,02	1,66 ± 0,01	1,60 ± 0,01
Int.,	3	. 2	3	4
À	1,54 ± 0,01			
Int.	4			

Ces radiogrammes apparaissent ainsi comme très analogues dans leur ensemble aux radiogrammes fournis par les sépiolites; ils s'en distinguent principalement par la raie intense du grand espacement réticulaire qui correspond à un espacement de 11,6 à 12 Å dans les sépiolites et de 10,7 à 10,9 dans les palygorskites.

2° Un dix-huitième échantillon provenant de Pensylvanie à ses fibres partiellement orientées et fournit un radiogramme qui permet de constater que l'espacement réticulaire 10,8 Å correspond à des plans parallèles à la direction de la fibre et que la périodicité suivant la direction de la fibre est voisine de 5,2 à 5,3 Å. L'analogie avec les sépiolites pour lesquelles la périodicité suivant la fibre est de 5,3 Å et qui montrent dans une direction perpendiculaire à la fibre un espacement réticulaire de 11,6 à 12 Å devient ainsi plus étroite.

3° Les modifications permanentes apportées au réseau par une déshydratation progressive due à des températures croissantes, ont été également étudiées. Ces modifications sont en tous points analogues à celles observées avec la sépiolite d'Ampandrandaya. En se référant à la courbe

de déshydratation des palygorskites (¹) on constate que pour la portion AD de cette courbe, correspondant à un départ d'environ 13 pour 100 d'eau à caractère zéolitique et à une température de chauffage de l'ordre de 350°, aucune modification structurale importante n'est décelée par le radiogramme. Pour la portion DE de cette même courbe correspondant à une température de chauffage allant de 350 à 450° et à une perte d'eau supplémentaire de l'ordre de 6 pour 100 une évolution rapide du réseau se manifeste, correspondant à une contraction perpendiculairement à la direction de la fibre, et sans passer par l'amorphisation. On aboutit ainsi à une seconde structure (palygorskite II) qui est caractérisée par les équidistances suivantes :

Cette structure est stable jusqu'à 775° environ, température à laquelle il y a destruction brusque du réseau. A température plus élevée, il y a recristallisation progressive donnant des radiogrammes qui peuvent être rapportés avec quelque incertitude à un mélange d'enstatite, de sillimanite et de cristobalite.

Courbes dilatométriques. — Les courbes dilatométriques des palygorskites sont analogues à celles des sépiolites et s'interprètent aisément en fonction des constatations qui précèdent. On observe une légère contraction correspondant au départ de l'eau zéolitique, une forte contraction aux environs de 400° correspondant à la transformation du réseau et, aux environs de 800°, une phase plastique correspondant à la destruction du réseau.

Analyse thermique. — Les courbes d'analyse thermique, très analogues dans leur forme à celles des sépiolites, sont assez caractéristiques et s'interprètent facilement. Compte tenu des décalages de température dus à une loi d'échauffement plus rapide pour une analyse thermique que pour une déshydratation, on observe un premier effet endothermique avec léger palier intermédiaire correspondant au départ de l'eau zéolitique, un second effet endothermique correspondant à la perte d'eau qui accompagne le passage de la palygorskite I à la palygorskite II, vers 800° un troisième

⁽¹⁾ H. Longchambon, Comptes rendus, 203, 1936, p. 672.

effet endothermique suivi d'un effet exothermique correspondant à l'amorphisation du réseau et à la recristallisation consécutive.

En résumé, l'étude des courbes de déshydratation et les constatations qui précèdent, faites sur un assez grand nombre d'échantillons de palygorskites, conduisent à assigner à cette espèce minérale des caractéristiques physiques précises qui prouvent et définissent son individualité. Ces caractéristiques sont en analogie très étroite avec celles fournies par les sépiolites, ce qui confirme l'hypothèse faite par M. Fersmann considérant les palygorskites comme dérivant des sépiolites par remplacement isomorphique du magnésium par l'aluminium. Du point de vue physique, ce remplacement se traduit par divers détails, en particulier par une teneur en eau plus élevée pour l'hydrate défini et une décomposition plus nette de celui-ci vers 400°.

GÉOLOGIE. — Les deux grandes unités tectoniques de la Vendée. Note de M. Gilbert Mathieu, transmise par M. Charles Barrois.

Les bandes de phianites de Vendée avaient été négligées jusqu'alors sur la plupart des cartes géologiques de cette région (1). En les traçant sur les deux feuilles au 1/320000° de la Rochelle et de Nantes, nous obtenons des directions de plissements à travers tout le massif vendéen. Nous pouvons arriver ainsi à des conclusions très générales.

1. Le grand synclinal dévono-carbonifère de Vendée qui s'étend du Houiller du Lac de Grand-Lieu au Givétien de la Ville-Dé-D'Ardin coupe en diagonale le massif paléozoïque en deux parties presque égales. Dans tout le secteur Nord-Est, les alignements de quarzite blanc comme les bandes de phtanites offrent des directions régulières NW-SE. Au contraire au Sud-Ouest du sillon houiller, nous avons une série de lignes de phtanites dirigées presque E-W. Nous retrouvons d'ailleurs ces directions dans la presqu'île de Guérande et dans les phtanites de Pornic (Loire-Inférieure). En considérant les plis de directions NW-SE (prolongement des plis de Cornouailles) et les plis Est-Ouest, le massif paléozoïque de Vendée offre donc une disposition des plis en éventail. La ligne tectonique principale est l'anticlinal gneissique bordant au Sud le houiller (2) parce qu'il sépare

⁽¹⁾ Comptes rendus, 203, 1936, p. 940.

⁽²⁾ Nous étions déjà arrivé à cette conclusion par la considération des mouvements posthumes, voir Comptes rendus, 202, 1936, p. 581.

59

le faisceau des Cornouailles du faisceau des plis de la région côtière. Il est remarquable de constater que la bande de phtanite de Brétignolles-sur-Mer à Rosnay, Mareuil-sur-le-Lay, dirigée E-W près de la côte, se couche suivant une direction NW-SE en approchant de la bande des gneiss de Mervent.

2. Dans la région côtière, on est frappé par l'écrasement général de tous les terrains. Les schistes briovériens sont comme gaufrés: ils ont une allure tourmentée dans le détail, avec filonnets de quartz dessinant des sinusoïdes, quoique dans l'ensemble la série X soit sub-horizontale (affleurements typiques des gorges de la Vie à Apremont). Les rhyolites, en plaques minces, révèlent un écrasement intense (côte de Brétignolles-sur-Mer, gisement de Coex et de Landevieille). Les gneiss de Grand-Landes avec lits de micas écrasés montrent des phénomènes analogues. C'est également à cette unité tectonique qu'appartient le massif de granite écrasé de Mareuil-sur-le-Lay étudié par M. Jacques de Lapparent (¹).

Ainsi, tandis que dans le synclinorium de Chantonnay, les forces orogéniques dues à la grande compression hercynienne ont abouti à la formation de longs plis rectilignes (²) avec failles d'étirement, des phénomènes différents ont eu lieu dans la région côtière. Dans ce secteur, en effet, il n'y a pas eu formation de synclinaux et d'anticlinaux profonds, aussi le Cambrien n'a pu être conservé. Le Briovérien affleure uniquement, formant de larges ondulations qui ramènent périodiquement les phtanites en affleurement. Dans le Bas-Bocage, tous les terrains peu redressés ont été littéra-lement écràsés sans arriver à former de grands plis.

A la suite de ces nouvelles constatations, il nous apparaît donc que la Vendée présente deux unités tectoniques différentes. Une région a été écrasée sur place avec formation de directions E-W, l'autre a donné de grands plis de direction sud-armoricaine. Le sillon houiller sépare ces deux unités tectoniques. Comme le prouvent les coupes des anciennes mines de St-Laurs (Deux-Sèvres), le synclinal dévono-carbonifère a subi des poussées violentes venant du sud-ouest. Cette pointe sud-est du Bassin houiller de Vouvant ainsi que les gneiss, avec granulite écrasée de Mervent, ont servi en quelque sorte de pivot entre les deux unités tectoniques.

Jusqu'à présent, nous venons d'exposer des faits d'observation sur les directions des lignes de plissements. Sur la cause de ces phénomènes

⁽¹⁾ JACQUES DE LAPPARENT, Bull. Soc. Franc. de Minéralogie, 32, 1909, p. 207.

^{(1.(2)} G. MATHIEU, Comptes rendus, 200, 1935, p. 330.

nous pouvons faire différentes hypothèses. Premièrement on peut considérer les deux directions E-W et NW-SE comme les traces de phases tectoniques différentes.

Il est remarquable en particulier de constater que les directions E-W se manifestent dans les terrains anté-dévoniens, exemples :

- 1º axe des Rhyolites du Choletais;
- 2º axe du quartzite rouge de la Gâtine, près du sillon houiller;
- 3º phtanites de la région côtière.

Au contraire, les plis qui affectent le dévono-carbonifère : synclinal de Chantonnay-la-Ville-Dé, synclinorium d'Ancenis, présentent la direction des Cornouailles.

Une autre interprétation consiste à voir dans les orientations diverses un croisement de rides du même âge. Le massif armoricain dans son ensemble n'offre-t-il pas des directions de plissement différentes : axe du Léon et axe des Cornouailles.

ANTHROPOLOGIE. — La durée de la vie chez l'Homme fossile. Note de M. Henri-V. Vallois.

L'estimation de l'âge individuel des squelettes préhistoriques n'a le plus souvent été faite que d'une façon très approximative. Si les diverses phases d'éruption des dents et le mode de soudure des points d'ossification du crâne et des membres apportent, pour les enfants et les adolescents, des données suffisantes, le problème devient très difficile pour les adultes. Le degré d'usure des dents, sur lequel se sont basés certains auteurs, ne peut être considéré : ce phénomène atteint, chez les Hommes fossiles, une précocité et une intensité telles, qu'une comparaison avec les races actuelles doit être rigoureusement exclue. Le seul caractère utilisable est la synostose des sutures craniennes, mais les recherches faites sur sa chronologie chez les hommes actuels ont longtemps été très incomplètes; ce n'est que tout récemment que des statistiques détaillées ont permis de la fixer.

En utilisant leurs données, j'ai déterminé l'âge de la mort de tous les sujets paléolithiques ou mésolithiques dont j'ai pu examiner le squelette, ou sur l'état desquels des renseignements précis ont été publiés. Laissant de côté les restes douteux (H. de Piltdown, etc.), et ceux dont la position systématique est encore discutée (Pithecanthropus, Sinanthropus, etc.),

je résumerai les constatations faites pour l'Homo neanderthalensis et l'Homo sapiens fossilis

Homo neanderthalensis. — 17 sujets d'âge déterminable se répartissent ainsi: enfants de 0 à 11 ans, 5; adolescents de 12 à 20 ans, 3; adultes de 21 à 30 ans, 5 (un H., 4 F.); de 31 à 40 ans, 3 (H.); de 41 à 50 ans, un (H.). A cette liste, il faut ajouter 8 sujets jeunes ou adolescents dont les auteurs n'ont pas précisé l'âge, et 9 adultes, d'âge également non spécifié; de ces derniers, 5 étaient encore relativement jeunes, 2 seulement sont décrits comme « avancés en âge mais non séniles ».

H. sapiens fossilis: a. Paléolithique supérieur. — J'ai pu vérifier l'àge de 53 sujets appartenant aux divers types ou races que l'on décrit en Europe pour cette période. Ils se répartissent ainsi: enfants, 15; adolescents, 7; adultes de 21 à 30 ans, 13 (4 H., 6 F., 3 de sexe indéterminable); de 31 à 40 ans, 11 (5 H., 5 F., 1 de sexe indéterminable); de 41 à 50 ans, 6 (5 H., 1 de sexe indéterminable); de 51 à 60, 1 (H.). A cette liste, il faut ajouter 5 adultes d'âge indéterminable, mais non séniles.

Dans le Paléolithique supérieur d'Algérie, l'important gisement d'Afalou-bou-Rhummel (d'époque ibéro-maurusienne) contenait 45 sujets qui ont été étudiés par M. Boule, Verneau et moi-même. Leurs âges étaient les suivants : enfants, 6; adolescents, 3; adultes de 20 à 25 ans, 11 (4 H., 7 F.); de 25 à 35 ans, 11 (4 H., 7 F.); de 35 à 40 ans, 10 (8 H., 2 F.); de 40 à 50 ans, 4(3 H., 1 F.).

b. Mésolithique. — Les gisements d'Ofnet, Téviec, Hoëdic, Montardit et Gramat ont livré 58 squelettes d'àge déterminable, ainsi répartis : enfants, 18; adolescents, 2; adultes de 21 à 30 ans, 29 (12 H., 17 F.); de 31 à 40 ans, 6 (4 H., 2 F.); de 41 à 50 ans, 1 (H.); plus de 50 ans, 2 (H.).

En dehors de l'Europe, les seules données existant pour cette période concernent le gisement natousien d'Erq-el-Ahmar (Palestine), où j'ai constaté l'existence de 1 enfant, 2 adolescents, 2 femmes de 20 à 30 ans, 1 homme adulte d'âge non spécifiable, mais non sénile.

Ces résultats montrent, d'une façon frappante, la brève durée de la vie des Hommes fossiles. Sur 173 sujets d'âge nettement déterminable, 3 seulement avaient dépassé 50 ans; aucun n'était un vieillard à proprement parler, puisqu'aucun ne présentait cette synostose complète de toutes les sutures du crâne et de certaines de la face que l'on observe communément chez les Hommes actuels après 70 ou 80 ans.

On pourrait objecter à cette conclusion que, chez les races préhistoriques, l'ossification des sutures était plus tardive qu'aujourd'hui. Mais cet argu-

ment n'est guere acceptable; en effet: 1° chez les anthropoïdes, la synostose est beaucoup plus précoce que chez nous: la voûte est totalement ossifiée au moment de la sortie de la troisième molaire et de la soudure du point interne de la clavicule, donc à un stade qui correspond au maximum à 25 ans chez l'Homme: 2" chez les races primitives actuelles, elle est un peu plus précoce que chez les civilisées. Cette double constatation laisse penser que, si la synostose cranienne des Hommes fossiles n'avait pas lieu au même âge que maintenant, elle aurait plutôt eu tendance à être plus précoce.

On pourrait aussi objecter que les crânes des vieillards, plus fragiles que les autres, ne se sont pas conservés, mais cet argument ne vaut pas puisque les crânes d'enfants, qui sont encore plus fragiles, ont subsisté en grand nombre.

Il est donc probable, qu'aux époques paléolithique et mésolithique, l'Homme suivait la règle qui semble être celle des Mammifères sauvages actuels : la mort coïncidait avec le déclin des forces physiques et de l'activité sexuelle. La longue survie observée de nos jours serait un phénomène secondaire, conséquence des nouvelles conditions d'existence dues à la civilisation.

On remarquera enfin que, sur les relevés précédents, la durée de la vie paraît, dans tous les groupes, plus brève chez la femme. Il est possible qu'il en ait été ainsi, mais il se peut simplement, qu'à age égal, la synostose soit plus précoce dans le sexe féminin : les statistiques actuelles ne permettent pas de se prononcer sur ce point.

MYCOLOGIE. — Les noyaux et leurs divisions, dans les articles du carpophore et particulièrement dans les basides des Mycena. Note de M. Robert Kühner présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Les résultats que nous résumons dans cette Note ont été, en majeure partie, obtenus sur des carpophores fixés au liquide de Bouin-Hollande et colorés suivant la méthode de Gram-Newton, que nous modifions légèrement, de façon à obtenir une coloration des membranes et du cytoplasme, en ajoutant à 100^{cm²} de la solution iodée dans laquelle les coupes doivent passer après leur séjour dans le violet, 100 à 170^{m²} de vert lumière (la solution ainsi obtenue se conserve longtemps). L'essence de girofles achève

la différenciation, en l'arrêtant à peu près automatiquement au point voulu.

L'hématoxyline ferrique donne des préparations beaucoup moins limpides, mais qu'on peut souvent améliorer en soumettant au préalable les coupes à l'hydrolyse par HCl normal, à 60° C. (15 à 45 minutes) ou en les laissant quelques jours (10 à 20 par exemple) dans l'essence de cèdre; ce dernier produit permet également de blanchir (en 5 jours par exemple) les pièces fixées par des liquides osmiques.

De bonnes colorations nucléaires peuvent être obtenues, en quelques minutes, sur le matériel frais et même sur des matériaux d'herbier (simplement desséchés) vieux de dix ans, par la méthode au carmin acétoferrique bouillant de Belling-Kattermann; pour les basides, la coloration est meilleure sur le matériel sec, car sur les échantillons frais, on ne colore guère que les chromosomes en métaphase et en anaphase et les noyaux fils, au moment où ils montent vers les stérigmates.

I. Au point de vue nucléaire, peuvent être considérés comme caractéristiques du genre Mycena:

A. Le grand nombre des noyaux dans le stipe, où chaque article en renferme souvent jusqu'à 20 ou 30 [même jusqu'à 50 chez les M. floridula (Fr.) sensu Bres. et rubromarginata (Fr.)]. En revanche les cystides et les poils ne renferment, en général, pas plus de noyaux que les basidioles; par exception, les poils du pied de M. amicta (Fr.) renferment de nombreux noyaux.

B. L'orientation apicotransverse de la première figure cinétique dans la baside, que nous avons notée sur plus de 40 espèces; seule une forme de M. rubromarginata (Fr.), à fuseaux particulièrement gros, nous a montré une première mitose toujours fortement oblique.

C. L'étirement des noyaux en poire, lors de leur ascension vers les stérigmates (noté sur 20 espèces).

D. L'existence (remarquée sur plus de 30 espèces) d'une division nucléaire dans la baside, après la poussée des stérigmates, poussée qui correspond à peu près, suivant nos observations, au début de l'accumulation du glycogène dans la baside, celui-ci devenant surtout abondant à partir du moment où les spores commencent à sé développer.

Cette division qui a lieu parfois [M. cinerella · Karst., flavipes Q., misera (Fr.), rubromarginata (Fr.)], à la base des stérigmates, se produit le plus souvent lors du passage du noyau dans la spore et aboutit à la

formation de noyaux qui dégénèrent dans la baside et qui sont fréquemment en nombre égal ou plus grand (5-7 chez M. cinerella Karst.) que les stérigmates.

II. Au point de vue du comportement nucléaire dans leurs basides, les *Mycena* de France peuvent être groupés de la manière suivante, d'après nos observations ('):

- A. Formes « normales », chez lesquelles les basides jeunes renferment 2 noyaux qui se fusionnent plus tard. Le noyau de fusion se divise deux fois avant la poussée des stérigmates; la première division s'est toujours montrée suivie d'un stade de repos, où chacun des noyaux sils reconstitue un nucléole (qui avait disparu à la métaphase) chez les 12 espèces spécialement étudiées à ce point de vue. Les hyphes sont bouclées dans les 40 espèces examinées.
 - 1º La plupart ont des basides à 4 spores renfermant 1-(2) noyau;
- 2° Quelques-unes ont des basides à 2 spores; 2 noyaux passent dans chaque spore où l'un d'eux se divise souvent encore une fois. Les basides de ces formes ayant sensiblement même taille que celles des formes 4-sporiques correspondantes, les spores sont nettement plus grandes que chez ces dernières (souvent de 1/5° à 1/3 plus longues).
- M. epiptery gioides Pears., filipes (Bull.), iodiolens Lund., lactea (Pers.), Meulenhoffiana Oort, rorida (Fr.), rubromarginata (Fr.), tenerrima (Berk.) et Omphalia crispula Q.
- B. Formes «haplo-parthénogénétiques» à basides ne renfermant d'emblée qu'un seul noyau, qui ne se divise en général qu'une fois avant la poussée des stérigmates. Spores en général à un noyau. Hyphes sans boucles.
- 1° Une seule espèce s'est montrée tétrasporique; c'est M. atromarginata (Lasch), dont le comportement nucléaire est calqué sur celui bien décrit par A. H. Smith, chez M. polygramma var. albida Kauff.
- 2° La plupart ont des basides à 2-(3) stérigmates seulement; leurs spores sont en général plus grandes (souvent de 1/10 à 1/4 plus longues) que chez la forme normale et tétrasporique correspondante.
- M. camptophylla (Berk.), coccinea (Sow.), corticola (Schum.) forme gris bleu, debilis (Fr.), sensu Lange, electica Buck., epiphlæa (Fr.), fellea Lange, floridula (Fr.), sensu Bres., galericulata (Scop.), gypsea (Fr.),

⁽⁴⁾ Pour les espèces d'Amérique du Nord, voir le travail de A. H. Smith, Mycologia (U. S. A.), 26, 1934, p. 305-331.

margaritispora Lange, misera (Fr.), sensu Bres., scabripes (Murr.), speirea (Fr.), sensu Lange et sensu R. Maire (spore ronde) et Omphalia Mairei Gilbert.

ZOOLOGIE. — L'hémaphrorrhée, rejet-réflexe de sang et d'air par les Acridiens phymatéides. Note (1) de M. Pierre-P. Grassé, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons observé, en Côte d'Ivoire, un Orthoptère acridien phymatéide, le *Dictyophorus oberthuri* Bol., habitant des savanes, qui présente un réflexe tout à fait extraordinaire.

Dès que l'on saisit ce Criquet entre les doigts, il expulse une écume brunatre, qui sort en divers points du corps et des pattes. Intrigué par ce phénomène insolite, nous avons étudié la nature de l'écume et le mécanisme de son rejet.

Le liquide spumeux s'échappe de pores ou fentes occupant des positions précises. Le pronotum à lui seul possède 9 fentes spumifères : 2 de part et d'autre de sa pointe antérieure, 5 sur son bord postérieur (dont une dans le plan sagittal) et 2 sur ses angles inféro-antérieurs. Un pore s'ouvre de chaque côté du cou et au-dessus des hanches des pattes moyennes et postérieures. La localisation la plus inattendue est assurément celle des dix orifices disposés en ligne, le long du bord inférieur des fémurs postérieurs. Enfin, sur huit des tergites abdominaux, on observe une saillie médiane dont le sommet est percé d'un pore spumifère.

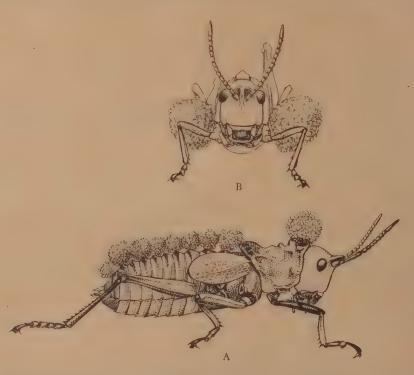
L'écume se compose de sang et de bulles d'air, d'où le nom d'hémaphrorrhée par lequel nous désignons son rejet.

Une pression, même très légère, exercée sur les côtés de l'abdomen, fait sourdre, de chaque pore abdominal, une goutelette d'un liquide brun foncé qui n'est autre que du sang. Le Criquet, surtout si on le serre davantage, accélère et amplifie ses mouvements respiratoires. Il aspire, par ses stigmates, une grande quantité d'air qui gonfle les trachées et rend l'abdomen presque aussi turgescent que celui d'une femelle effectuant sa ponte. L'insecte fermant ses stigmates et se contractant, l'air s'échappe

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

par les pores et fentes spumifères et, barbotant dans le sang qui s'écoule de ces orifices, forme l'écume dont la quantité est souvent plus considérable que ne l'indique la figure A. L'ouverture des fentes et pores spumifères semble due à l'augmentation de pression interne.

La nature réflexe de l'hémaphrorrhée ne nous paraît pas douteuse. En voici la preuve. Si l'on serre légèrement, entre les branches d'une pince, le



Dictyophorus oberthuri Bol. — A, hémaphrorrhée par les pores abdominaux et les pores antérieurs du pronotum; B, hémaphrorrhée par les pores des hanches moyennes.

fémur d'une deuxième patte, on provoque immédiatement la sortie d'un volumineux flocon d'écume par l'orifice situé au-dessus de la hanche correspondante (fig. B).

Peu à peu l'excitation gagne les divers centres nerveux et l'écume fuse alors par tous les pores : cou, thorax, fémurs postérieurs, abdomen. Le Dictyophorus en est parfois presque entièrement couvert. L'hémaphrorrhée s'apparente à la saignée-réflexe présentée par beaucoup d'insectes, mais c'est la première fois, à notre connaissance, que l'on signale un rejet simultané d'air et de sang. La participation de l'appareil trachéen ajoute à la complexité du phénomène. Dans un mémoire d'ensemble, nous expliquerons le mécanisme de la rupture des trachées et de l'expulsion de l'air.

L'hémaphrorrhée existe probablement chez la plupart, sinon chez tous les Phymatéides. Nous l'avons observée encore chez l'un deux : le Taphronota ferruginea Fab., qui habite les forêts humides. Rappelons que le Dictyophorus type du genre (espèce du Cap), se nomme spumans, terme qui atteste sa faculté de rejeter de l'écume.

Pawlowsky ('), qui a étudié le *Phymateus hildebrandti* Bol. sur pièces fixées, assure que le liquide rejeté est produit par des glandes cutanées. L'observation directe, sur le vivant, montre qu'il n'en est rien, et que l'appareil trachéen intervient activement dans la production de l'écume, ce que Pawlowsky ne pouvait savoir.

BIOLOGIE. — Comparaison biométrique de deux espèces du genre Maia (Crustacés Brachyoures). Note (2) de M. Georges Trissier, présentée par M. Charles Pérez.

Les deux espèces d'Araignées de mer que l'on rencontre sur nos côtes ont une forme si semblable que les systématiciens ne les auraient pas distinguées si les Maia squinado n'étaient pas toujours plus grandes que les Maia verrucosa. Une comparaison biométrique de ces deux espèces était d'autant plus tentante que ces Crustacés, qui ne muent plus une fois la maturité sexuelle atteinte, ont une taille adulte aussi exactement définie que celle d'un Insecte et que, par ailleurs, leurs pinces, beaucoup plus grandes chez les mâles que chez les femelles, varient beaucoup de dimensions relatives suivant la taille de l'individu auxquelles elles appartiennent (3).

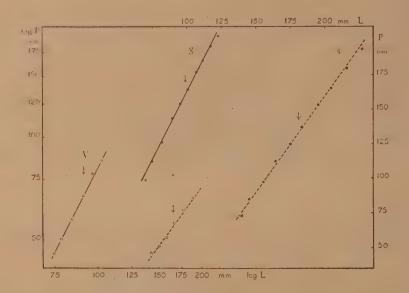
⁽¹⁾ Publication du Laboratoire zoologique de l'Académie Impériale de Médecine militaire, 11, 1915, Pétrograd.

⁽⁵⁾ Séance du 23 novembre 1936.

⁽³⁾ Cf. pour une étude biométrique détaillée de M. squinado : G. Teissier, Tr. Stat. Biol. Roscoff, fasc. 13, 1935, p. 91-130.

Le graphique ci-contre résume mes mesures et traduit pour les deux espèces la relation existant entre la longueur P du propodite de la pince droite des màles et la longueur L de leur céphalothorax. Je l'interpréterai en m'appuyant sur les résultats des mesures de M. squinado.

Le résultat des mesures est un nuage de points réparti à peu près suivant



la loi de Gauss. Ce nuage est très allongé, et sensiblement suivant une droite. C'est ce que traduit la valeur élevée du coefficient de corrélation r = 0.957.

Si l'on prend comme variable indépendante la longueur L, la valeur moyenne de P qui correspond à cette valeur L est très sensiblement fonction linéaire de L. C'est ce que traduit la droite s du graphique. Si l'on représentait les mesures à l'aide des coordonnées $\log L$, $\log P$, on aurait encore un nuage de points sensiblement normal, très allongé, peut-être un peu mieux allongé suivant une droite, ce que traduit la valeur du coefficient de corrélation $r_1 = 0.965$. Si l'on prend comme variable indépendante $\log L$, la valeur moyenne de $\log P$ qui correspond à cette valeur $\log L$ en est très sensiblement une fonction linéaire. C'est ce que traduit la droite S du graphique. Nous reconnaissons là la traduction graphique

habituelle de la relation d'allométrie

 $P = b L^{\alpha}$

apparaissant avec sa signification véritable, celle d'une droite de régression. Mais nous constatons qu'une régression linéaire entre P et L traduit aussi bien qu'elle les faits observés. Pareil résultat ne surprendra pas si l'on se souvient qu'en un tel problème biologique la liaison entre les grandeurs que l'on étudie n'est pas du type fonctionnel, mais que c'est une liaison de probabilité ou du type stochastique.

Si l'on construit pour M. verrucosa les droites e et V correspondant à s et S, on constate que V et S d'une part, e et s d'autre part, sont parallèles. Le parallélisme des droites V et S signifie que les deux espèces ont même allométrie. La constante d'allométrie a, pente commune de ces deux droites, est assez forte ($\alpha = 1, 03$). Aussi le rapport de P à L est-il, dans les deux espèces, beaucoup plus élevé chez les grands individus que chez les petits: égal à 0,54 pour les M. squinado de 135mm, il atteint 0,86 pour celles qui mesurent 230mm, égal à 0,62 pour les M. verrucosa de 74mm, il atteint 0,83 pour celles de 103mm. L'identité des constantes d'allométrie et le parallélisme des droites s et v signifient, comme le montre un calcul élémentaire, que le rapport de P à L des M. squinado de taille moyenne, est égal au rapport correspondant pour les M. verrucos de taille moyenne, ou, autrement dit, que les rapports caractéristiques des deux espèces sont égaux. Leur valeur commune $\overline{b} = 0.74$ est celle qui s'observe chez les M. squinado de 180mm, 5 et les M. verrucosa de 90mm. Les points correspondants sur les diverses droites du graphique ont été signalés par des flèches.

Je ne commenterai pas ici le faits qui viennent d'être mis en évidence et me contenterai d'indiquer comment ils permettent de concevoir les relations biométriques existant entre les deux espèces de *Maia*.

Une Maia squinado peut avoir des proportions très différentes de celles d'une M. verrucosa: elle peut être trois fois plus grande qu'elle et avoir des pinces quatre fois plus longues, comme elle peut ne dépasser sa taille que d'un tiers tout en ayant des pinces plus petites que les siennes. Pour qu'apparaisse une relation entre les deux espèces il est nécessaire de comparer deux populations et d'établir une correspondance exactement définie entre les éléments de l'une et de l'autre. Les animaux moyens des deux espèces ont mêmes proportions et l'on retrouve des proportions identiques entre elles, mais différentes de celles que traduit le rapport caractéristique,

chez des individus présentant même écart relatif par rapport à la taille moyenne.

On peut dire au total, en attribuant bien entendu à cette traduction des faits une simple valeur symbolique, que l'espèce M. verrucosa est la réduction à l'échelle un demi de l'espèce M. squinado, chaque individu de la première correspondant à un individu de la seconde deux fois plus grand que lui.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — État physique de la globine et poids moléculaire de la méthémoglobine obtenue par combinaison de protohématine à la globine. Note (1) de MM. JEAN ROCHE et RENÉ COMBETTE, présentée M. Gabriel Bertrand.

Les pigments sanguins des Mammifères et les méthémoglobines auxquelles ils donnent directement naissance existent en solution à l'état de monomère (²), de poids moléculaire égal à 66.000 (Adair, Svedberg). Par contre, les globines qui en proviennent forment, dans les mêmes conditions, des agrégats micellaires dont la taille croît avec la teneur en protéine du milieu [A. et J. Roche, G. S. et M. E. Adair(³)]. Or le mélange de solutions neutres de protohématine et d'une globine permet d'obtenir une méthomoglobine artificielle (Bertin-Sans et Moitessier). Nous avons recherché si l'état micellaire et le poids moléculaire de cette combinaison est identique à celui d'une méthémoglobine naturelle ou à celui d'une globine.

Des solutions de diverses globines, préparées par la méthode d'Anson et Mirsky, ont été additionnées de protohématine à pH=8. L'excès de pigment a été éliminé par une dialyse de quinze jours à o° contre un mélange tampon de phosphates de pH=7,4 (Sörensen), opération au cours de laquelle la ferroporphyrine libre et la globine dénaturée présentes précipitent quantitativement, la méthémoglobine artificielle formée demeurant en solution. La pression osmotique et le poids moléculaire de celle-ci et de méthémoglobine naturelle, obtenue par action du ferri-

⁽¹⁾ Séance du 14 décembre 1936.

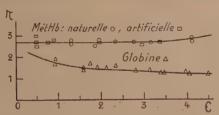
⁽²⁾ G. S. Adair, Proc. Roy. Soc., A, 108, 1931, p. 627-637.

⁽³⁾ A. et J. ROCHE, G. S. et M. E. ADAIR, Biochem. Jl, 26, 1932, p. 1811-1828.

cyanure de potassium sur du pigment sanguin, ont été déterminés par la méthode d'Adair (loc. cit.). On trouvera dans le tableau ci-dessous — où C représente la concentration en protéine (gr. pour 100^{cm²}), p la pression osmotique (mm.Hg), π le rapport : p/C et M le poids moléculaire (†) — quelques résultats de nos expériences.

Méthémoglobine naturelle de :	C.	p_*	π.	· м.
mememogrobine naturene de:				
Bœuf	1,31	3,63	2,77	61.300
Bœuf	1,83	4,77	2,61	69.700
Cheval	2,31	6,34	2,74	64.200
Bœuf	2,74	7,55	. 2,75	65.200
Beaf	3,12	8,38	2,69	- 68,500
Bœuf	4,10	11,40	2,78	65.600
M. artificielle avec globine de :				
Lapin	0,46	(r,3o	2,83	60.100
Lapin	0,48	1,22	2,54	71.400
Cheval. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2. 2.	-9,73	1,97	2,69	63.700
Bœuf	1,94	5,31	2,73	64.300
Cheval	2,87	7,38	2,56	73.200
Bœuf	3,35	9,08	2,71	68.200

Afin de comparer l'ensemble des données recueillies à celles obtenues



Variations de π en fonction de C dans des solutions de méthémoglobines naturelles ou artificielles $(pH=\gamma,4)$ et de globine de Bœuf $(pH=\gamma,7)$.

antérieurement sur la globine de Bœuf (loc. cit., p. 1811-1828), nous avons joint à ce tableau la figure.

⁽¹⁾ M a été calculé au moyen de la formule d'Adair (1), $M = \Phi \times 10 \, \text{RT}/\pi$, dans laquelle $10 \, \text{RT} = 170.330$, $\pi = p/C$ et $\Phi = \pi/\pi_0$ pour chaque valeur expérimentale de π , π_0 étant égal à π pour C = 0.

L'examen de ces documents suggère les conclusions suivantes :

- r" Les méthémoglobines artificielles ou naturelles ont le même poids moléculaire (valeur moyenne très proche de 66.000 dans les deux cas). Les unes et les autres présentent, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, une valeur de π toujours voisine de π_0 ; la taille de leurs particules est donc pratiquement constante, tout au moins à des concentrations ne dépassant pas 5 pour 100. A ces divers égards, les méthémoglobines se distinguent des globines.
- 2° La combinaison de ces dernières à l'hématine décompose les agrégats existant dans leurs solutions et empêche la formation de ceux-ci. L'état physique des hémoglobines et leur poids moléculaire sont donc sous l'étroite dépendance du blocage par l'hématine des « groupements hémaffines » de leur constituant protéique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — L'élimination urinaire du brome après ingestion de bromure de sodium. Note (1) de M^{ne} Camille Chatagnon, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons entrepris une étude systématique et rigoureuse du problème de l'élimination quantitative urinaire des bromures et des chlorures en utilisant pour les dosages la méthode de A. Damiens (2). Nos expériences portent sur une femme de 45 ans ayant un fonctionnement rénal normal et soumise à un régime alimentaire chloruré normal.

I. Élimination d'une petite dose unique. — Le 1er juin 1s de bromure de sodium est administré par voie buccale. Le rythme d'élimination urinaire peut être ainsi schématisé: le 1er juin la bromurie est de 3ms, 8; le 2 juin de 15ms, 8; le 3 juin de 41ms, 4; le 4 juin de 158ms, 5. Puis élimination par oscillations de 50 à 20ms durant 11 jours et de 20 à 9ms durant 16 jours. Retour à la normale le 2 juillet et jours suivants avec des taux de 2ms, 88; 1ms, 01; 1ms, 06; 0ms, 44, etc. L'élimination du brome s'est donc étendu sur 31 jours du 1er juin au 1er juillet.

⁽¹⁾ Séance du 28 décembre 1936.

⁽²⁾ Comptes rendus, 171, 1920, p. 799, 930 et 1021; Bull. Sc. Pharmacol., 27, 1920, p. 609; 28, 1921, p. 37, 85 et 205.

L'élimination chlorurée demeure normale durant le temps de l'élimination du bromure ingéré.

II. Elimination de doses thérapeutiques répétées. — Sur le même sujet, soumis au même régime alimentaire chloruré normal, 33s de BrNa sont administrés du 8 août au 21 août par dose quotidienne et progressive allant de 1^{mg} à 4^{mg}.

L'élimination urinaire du brome s'effectue ainsi: le premier jour (9 août), elle s'élève à 12^{ms},85; le deuxième jour, à 153^{ms},6; ascension brusque le troisième jour à 495^{ms}; puis oscillations de 500 à 1000^{ms} durant 4 jours; de 1000 à 1693^{ms} durant 11 jours. Diminution de l'élimination de 1000 à 500^{ms} durant 4 jours; de 500 à 100^{ms} pendant 12 jours; enfin oscillations décroissantes jusqu'à l'élimination normale physiologique obtenue le 15 octobre, soit 55 jours après le dernier jour d'administration de BrNa. La durée totale de l'élimination urinaire s'étend du 8 août au 15 octobre, soit 69 jours.

Les oscillations du Cl urinaire sont comparables à celles observées en période de non élimination thérapeutique de brome.

Dans le sang, le taux du brome est d'emblée très grand, s'élevant jusqu'à 1000 pour 1000 em de sang, le 22 août, pour baisser progressivement jusqu'à la normale atteinte le 1 octobre, étant ainsi en avance sur le taux physiologique urinaire qui n'est atteint que le 15 octobre (3 ms, 67). La courbe de la teneur en brome du sang est parallèle à celle de l'élimination urinaire du brome.

Le taux du chlore sanguin n'est pas modifié par la présence de grosses quantités de brome dans le sang.

La durée de l'élimination pour la deuxième expérience s'étale sur 69 jours, soit un peu plus du double de celle de l'expérience I; mais, en considérant ce temps par rapport aux quantités respectives de brome ingéré, nous constatons que la durée de l'élimination de l'expérience II est en réalité environ 14 fois plus rapide que celle de l'expérience I. En somme nous devons conclure que l'organisme humain s'efforce de chasser aussi rapidement qu'il le peut le brome ingéré quoique la durée d'élimination soit longue. Au reste l'allure générale des deux courbes d'élimination urinaire (expérience I et II) demeure comparable.

Des faits semblables avaient déjà été signalés dès 1894 dans un Mémoire de M. Gabriel Bertrand sur le xylose, où nous lisons:

« L'allure générale de l'élimination tend à établir que le xylose est retenu

momentanément par quelque organe, l'abandonnant ensuite peu à peu. Si l'on songe, en effet, à la rapidité avec laquelle le xylose apparaît dans l'urine, on devrait le voir éliminé rapidement; il n'en est pas ainsi et l'urine en contient longtemps une proportion à peu près constante jusqu'à la fin de l'excrétion.»

Nos résultats sont d'accord avec les vues ainsi émises sur le xylose.

Nous rappelons également qu'en 1897 Flechsig et Laudenheimer (') ont démontré que le brome est retenu assez longtemps par l'organisme, mais en quantités qui varient pour chaque sujet.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Nouvelle synthèse de l'hordénine. Note de M. YVES RAOUL, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Depuis qu'elle a été émise par A. Pictet, l'hypothèse de l'origine protidique des alcaloïdes a toujours été considérée comme des plus vraisemblables en raison de la parenté de constitution de certains d'entre eux avec des acides aminés naturels.

En particulier l'hordénine, alcaloïde des jeunes radicelles d'Orge (²) est très voisine de la tyrosine, puisqu'elle n'en diffère que par une décarboxylation et par une diméthylation à l'azote. Le corps intermédiaire, uniquement décarboxylé, n'est autre que la tyramine, base naturelle que l'on trouve dans l'Ergot.

La question s'est donc posée de savoir si, dans la nature, l'hordénine provenait effectivement de la tyrosine, c'est-à-dire si l'analogie de constitution résultait bien dans ce cas particulier de la filiation (3):

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \hline \\ \text{CH2-CH} \xrightarrow{\text{COOH}} \\ \text{NH2} \\ \hline \\ \text{Tyrosine.} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH2-CH2-NH2} \\ \hline \\ \text{CH2-CH2-NG2} \\ \hline \\ \text{Hordénine.} \end{array}$$

(1) Centralblatt für innere Medizin, 18, 1897, p. 627.

⁽²⁾ L'hordénine existe également dans les radicelles d'Hordeum murinum L. et de Panicum miliaceum L. (Graminées) ainsi que dans l'Anhalonium fissuratum Engelm (Cactées).

⁽⁵⁾ YVES RAOUL, Contribution à l'étude biochimique de l'hordénine. Thèse Sciences, Paris, 1936.

Entre l'hypothèse et la recherche biochimique se présentait tout naturellement l'étude, en quelque sorte intermédiaire, des possibilités de la synthèse de l'hordénine, in vitro, par des méthodes offrant un maximum de probabilité biologique.

La synthèse que nous réalisons comporte deux temps : décarboxylation, méthylation,

1° Décarboxylation de la tyrosine. — La transformation de la tyrosine en tyramine par le Bacterium coli est assez aisée. Cette décarboxylation, ainsi que celles produites par les levures au cours de la fermentation alcoolique, sont attribuées à l'action d'une diastase, la carboxylase, qui n'a pas encore pu être isolée.

Pour cette raison, nous effectuons cette décarboxylation par une méthode déjà utilisée dans son principe par G. Bertrand (¹). Celle-ci consiste à chauffer la tyrosine à +250°C. sous pression réduite, puis à rectifier la tyramine obtenue par sublimation dans le vide à +160-170°C. Le rendement atteint 50 pour 100 du rendement théorique.

2° Méthylation de la tyramine obtenue. — Nous employons dans ce but l'aldéhyde formique dont le rôle cyclisant a été mis en évidence par A. Pictet et Th. Spengler (²) et le rôle méthylant utilisé par K. Hess (³). La technique a été précisée à plusieurs reprises par M. Sommelet et ses collaborateurs (⁴).

C'est surtout le caractère biologique de l'aldéhyde formique, dont la présence est considérée comme inévitable en vue de l'élaboration des glucides dans la plante, qui nous a conduit à l'utiliser ici.

a. Méthylation à chaud. — On place dans un petit ballon o^g, 80 de tyramine auxquels on ajoute successivement 1°^{m³}, 1 de solution d'aldéhyde formique à 40 pour 100 et 2^g, 10 à 2^g, 15 d'acide formique. Ces quantités sont calculées de manière à fournir à 1^{mol} d'amine: 1° les 2^{al} de carbone nécessaires à la formation des groupes méthyle sous forme de 2^{mol} d'aldéhyde formique et 2° un grand excès d'acide formique (8^{mol}) qui intervient comme hydrogénant.

⁽¹⁾ Bull. Soc. chimique, 3, 1908, p. 335 et Annales Inst. Pasteur, 22, 1908, p. 381.

⁽²⁾ Berichte d. chem. Ges., 44, 1911, p. 2030.

⁽³⁾ Berichte d. chem. Ges., 46, 1913, p. 3113 et 4104.

⁽¹⁾ Thèses de Pharmacie de L. Bourgeois (Paris, 1924), J. Mesrobian (Paris, 1932) et Thèses de Sciences de Jeantet (Paris, 1927) et Bardan (Paris, 1928).

On agite jusqu'à dissolution complète de la tyramine, puis on chauffe à reslux pendant 10 heures, au bain de glycérol, de manière à entretenir une ébullition tranquille. Après neutralisation et épuisement quantitatif par l'éther, on obtient o⁵,42 d'hordénine représentant un rendement de 50 pour 100 environ.

b. Méthylation à froid. — La réaction précédente peut s'effectuer à froid, dans des conditions par conséquent plus proches des conditions naturelles.

On abandonne, à la température ordinaire et en agitant de temps en temps, 05,25 de tyramine additionnés des mêmes proportions d'aldéhyde et d'acide formique que dans l'expérience précédemment décrite. Après une semaine de contact, il est possible de déceler des traces d'hordénine et, après un mois, d'isoler 05,02 de cet alcaloïde (rendement 16 pour 100).

Comme il était facile de le prévoir, la réaction est lente mais néanmoins possible. Ainsi, même à froid, l'aldéhyde formique peut jouer un rôle de de méthylant à l'azote et permet de réaliser in vitro la transformation de la tyramine en hordénine.

La formation de l'hordénine dans les tissus de la plante, à partir de la tyrosine et de la tyramine, prend donc, à la suite de la synthèse précédente, un caractère de grande probabilité que le seul rapprochement des formules des corps envisagés permettait déjà d'entrevoir.

La séance est levée à 15^h30^m.

A. Lx.